

MAURO GOMES RODBARD

TEORIA CINÉTICA PARA MISTURAS DE GASES POLIATÔMICOS RAREFEITOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA
1989



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. MAURO GOMES RODBARD

Em sessão pública de defesa de tese iniciada às 15:00 horas, nesta data, após um seminário sobre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 23 de fevereiro de 1989.

Banca Examinadora:

Prof. GILBERTO MEDEIROS KREMER

Presidente - UFPR

Prof. IBERÊ LUIZ CALDAS - USP

Prof. I-SHIH LIU - UFRJ

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta dissertação, agradeço aos professores e colegas, o incentivo e a acolhida, dispensados à mim, no transcorrer do curso.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Em especial:

À meu orientador, professor Gilberto Medeiros Kremer, por sua competência, dedicação e amizade, no desenvolvimento do presente trabalho.

RESUMO

Desenvolvemos uma teoria cinética para uma mistura de ν gases poliatômicos rarefeitos, com moléculas perfeitamente esféricas, rígidas, elásticas e rugosas. Um estado macroscópico de $16\nu + 1$ campos básicos de densidade parcial, velocidade parcial, fluxo de calor translacional parcial, fluxo de calor rotacional parcial e temperatura da mistura, é estabelecido através do método dos momentos de Grad. Os coeficientes de transporte de viscosidades cizalhante e volumétrica, difusão e condutividade térmica são obtidos por um procedimento análogo ao método iterativo proposto por Maxwell.

Para uma mistura binária analisamos o problema de propagação de ondas harmônicas planas com pequenas amplitudes.

No caso de uma mistura de metano e tetrafluoreto de carbono, todos os coeficientes de transporte são determinados.

ABSTRACT

A kinetic theory for a mixture of ν polyatomic gases of perfectly rigid, elastic and rough sphere is developed. A macroscopic state of the mixture characterized by $16\nu + 1$ basic fields of partial densities, partial velocities, partial translational heat fluxes, partial rotational heat fluxes and temperature of the mixture is established through Grad's method of moments. The transport coefficients of shear and volume viscosities, diffusion and heat conductivity are obtained from an iteration method akin to the Maxwellian procedure.

For a binary mixture the plane harmonic wave propagation problem with small amplitude is analysed.

For the case of a mixture of methane and carbon tetrafluoride the transport coefficients are obtained.

INDICE

	pg
I - <u>INTRODUÇÃO</u>	01
II - <u>PRINCIPIOS FUNDAMENTAIS</u>	
II.1 Introdução.....	03
II.2 Definições Básicas.....	06
II.3 A Equação de Boltzmann.....	15
II.4 Dinâmica da Colisão Binária.....	18
II.5 Integrais de Colisão.....	24
II.6 A Equação de Transferência.....	28
III - <u>TEORIA CINÉTICA COM $16\nu + 1$ CAMPOS BÁSICOS</u>	
III.1 Introdução.....	31
III.2 Campos Básicos e Equações de Balanço.....	32
III.3 A Equação de Balanço da Entropia para a Mistura.....	35
III.4 A Função Distribuição.....	38
III.5 Os Momentos da Função Distribuição e os Termos de Produção.....	41
III.6 Equações de Campo.....	44
III.7 As Equações de Campo Linearizadas.....	46

IV - AS TEORIAS COM $4\nu + 1$ E $\nu + 4$ CAMPOS BÁSICOS

IV.1 Introdução.....	49
IV.2 Teoria de $4\nu + 1$ Campos.....	49
IV.3 Teoria de $\nu + 4$ Campos.....	54

V - APLICAÇÕES

V.1 Introdução.....	61
V.2 Propagação de Ondas Harmônicas Planas Longitudinais.....	61
V.3 Determinação dos Coeficientes de Transportes.....	69

VI - <u>CONCLUSÃO</u>	77
-----------------------------	----

APÊNDICE

A.1 Fórmulas Empregadas nos Cálculos dos Momentos da Função Distribuição e Produções.....	78
A.2 Cálculo do Termos de Produção P_i^α	79

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	82.
---------------------------	-----

I - INTRODUÇÃO

No presente trabalho desenvolvemos uma teoria cinética para uma mistura de gases poliatômicos constituídos de moléculas esféricas e com energia rotacional.

Adotamos o modelo de gás proposto por Bryan, [01] e [02], que considera as moléculas esféricas como perfeitamente rugosas elásticas e rígidas, possuindo uma energia interna de rotação. O modelo estabelece que estas moléculas, por ocasião da colisão binária, aderem-se uma à outra sem deslizamento, convertendo totalmente a energia de deformação molecular, em energia de translação e rotação. Após a colisão, a velocidade relativa dos pontos de contato é revertida.

Com base no método dos momentos de Grad, [03] e nos trabalhos [04] e [05], um estado macroscópico para uma mistura de ν gases constituintes é caracterizado por $16\nu + 1$ campos de densidade, velocidade, tensor pressão, fluxo de calor translacional e fluxo de calor rotacional, todos relacionados à cada constituinte α , além da temperatura da mistura. Suas correspondentes equações de balanço, são obtidas da equação de transporte, derivada da equação de Boltzmann.

Através da maximização da entropia a função distribuição é obtida em termos dos $16\nu + 1$ campos básicos. Os momentos da função distribuição e os termos de produção que surgem nas equações de balanço, são calculados a partir dessa função

distribuição.

Alterando-se o número de campos básicos para $4\nu + 1$ e posteriormente para $\nu + 4$ através de um método iterativo análogo ao proposto por Maxwell [06], são determinados os coeficientes de transporte para: viscosidades cizalhante e volumétrica, condutividade térmica, difusão, difusão térmica e termo-difusão.

Para o caso de uma mistura binária, é estudado o problema da propagação de ondas harmônicas planas longitudinais com pequenas amplitudes, com a determinação da velocidade de fase da onda e do coeficiente de atenuação.

Como aplicações da teoria, determinamos todos os coeficientes acima citados para uma mistura binária de metano e tetrafluoreto de carbono, em função das concentrações relativas de cada gás.

Utilizaremos a notação cartesiana para tensores com a convenção de soma de Einstein, assim como as seguintes notações:

a) parenteses ponteagudos envolvendo dois índices representa o deviante de um tensor; por exemplo

$$p_{\langle ij \rangle}^{\alpha} = \frac{1}{2} (p_{ij}^{\alpha} + p_{ji}^{\alpha}) - \frac{1}{3} p_{rr}^{\alpha} \delta_{ij} .$$

b) colchetes envolvendo dois índices representa a parte anti-simétrica de um tensor; por exemplo

$$\frac{\partial v_{[i}}{\partial x_{j]}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) .$$

II - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

II.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo desenvolveremos os fundamentos da teoria cinética de gases poliatômicos, tendo como base os trabalhos [01], [07], [08] e [09].

Os gases considerados rarefeitos, são constituídos por um grande número de moléculas que movem-se na maior parte do tempo livremente por meio do volume que o contém, ocorrendo interrupções casuais devido à colisão com outra molécula ou com a parede do recipiente. O tempo dessas colisões pode ser considerado desprezível se comparado com o tempo entre as colisões das moléculas. Em teoria cinética, os gases com essas características podem ser tratados como gases ideais.

Uma estimativa do alcance de validade dos gases rarefeitos, pode ser feita sabendo-se que um mol de um gás ideal à uma temperatura de 273K e pressão de uma atmosfera, ocupa um volume de $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ e contém um número de moléculas igual ao número de Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol. O volume ocupado por uma célula cúbica, formada pela divisão do volume molar pelo número de Avogadro é $3 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$, implicando numa distância média entre moléculas $d = 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, se localizadas no centro de cada célula cúbica. Essa distância é da ordem de dez vezes o diâmetro molecular, que é estimado entre $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ à $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Como uma

molécula em seu deslocamento varre um volume $\pi a^2 v$, sendo a o diâmetro e v a velocidade da molécula, o número de colisões ν com outra molécula é $\nu = n\pi a^2 v$, em um gás de densidade de número de partículas n . O livre caminho médio das moléculas ℓ , entre duas colisões consecutivas é dado por $\ell = v\tau$, onde $\tau = 1/\nu$ é o tempo médio entre duas colisões. O tempo de interação entre as moléculas ou seja, o tempo de colisão τ_c , é diretamente proporcional ao alcance efetivo das forças intermoleculares e inversamente proporcional à velocidade relativa das moléculas ou seja, $\tau_c \cong a/v$. Como exemplo, se assumirmos que a velocidade média molecular é da ordem de $v \cong 3 \cdot 10^2 \text{ m/s}$, a densidade de número de partículas $n = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$ e o diâmetro molecular $a = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, as relações acima, agrupadas na seguinte tabela, resultam em:

	$a \text{ (m)} \cdot 10^{-10}$	$v \text{ (m/s)} \cdot 10^2$	$n \text{ (1/m}^3\text{)} \cdot 10^{25}$	$d \text{ (m)} \cdot 10^{-9}$	$\ell \text{ (m)} \cdot 10^{-7}$	$\tau \text{ (s)} \cdot 10^{-9}$	$\tau_c \text{ (s)} \cdot 10^{-12}$
gás ideal	3	3	2,7	3	3	1	1

tabela 2.1

Observamos dessa tabela que para um gás ideal, as distâncias moleculares são da ordem de dez vezes os diâmetros moleculares e que o livre caminho médio é cem vezes as distâncias moleculares médias. O tempo médio entre colisões situa-se na ordem de mil vezes o tempo das colisões τ_c .

Os gases sujeitos a pressões de até cem atmosferas podem ser considerados como gases ideais, pois a ocorrência de colisões ternárias podem ser consideradas pequenas em comparação com as binárias.

As variações de temperatura na qual um gás pode ser considerado clássico ideal está entre 50 K, quando o comprimento de onda de de Broglie ainda é muito menor que a distância média entre as moléculas e 100.000 K, quando a velocidade térmica média é muito menor que a velocidade da luz no vácuo. Portanto os efeitos quânticos e relativísticos não são importantes e os movimentos moleculares podem ser descritos através das leis da mecânica newtoniana.

As forças intermoleculares atuantes entre as moléculas de um gás neutro podem ser divididas em dois tipos: forças de curto alcance ou forças de valência e forças de longo alcance ou forças de van der Waals. As forças de valência são de características repulsivas devido à superposição das nuvens eletrônicas das moléculas que se aproximam, enquanto as forças de van der Waals possuem características atrativas com atuação à grandes distâncias, tendo como origem as contribuições eletrostáticas, de indução (interação entre dipolos e dipolos induzidos) e de dispersão (interação entre dipolos induzidos).

Existem diversos modelos empíricos que descrevem esse potencial de interação, cuja aplicabilidade depende do grau de dificuldade nas resoluções das equações envolvidas. Utilizaremos o potencial de esfera rígida:

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \Rightarrow r \leq a \\ 0 & \Rightarrow r > a, \end{cases}$$

onde $\phi(r)$ é o potencial de interação à uma distância r de uma molécula de diâmetro a .

A determinação de uma função para cada gás constituinte que expressa em seu limite as características médias de um conjunto numeroso de moléculas, é um dos objetivos deste capítulo.

Essas funções denominadas de funções distribuição ou de densidade de fase devem satisfazer à equação de Boltzmann ou seja, a equação que estabelece o comportamento dos gases em consideração. Através da dinâmica da colisão binária, o termo de colisão da equação de Boltzmann torna-se conhecido, possibilitando então a obtenção da equação de transporte.

II.2 - DEFINIÇÕES BÁSICAS

Uma função de distribuição, $f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t)$, com α assumindo os valores de $(\alpha = 1, 2, \dots, \nu)$, pode ser definida de modo que,

$$f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t) dx dc^{\alpha} dw^{\alpha} \quad (2-1)$$

seja o número esperado de moléculas (em estatística denominado de valor esperado), no volume elementar $d^3x \equiv dx$, posicionado em x , com velocidades lineares entre c^{α} e $(c^{\alpha} + dc^{\alpha})$ e velocidades angulares entre w^{α} e $(w^{\alpha} + dw^{\alpha})$ no instante t .

Considerando-se a definição acima, é possível determinar as propriedades macroscópicas dos gases através de seus valores microscópicos, utilizando-se os valores esperados representados da seguinte maneira.

a) densidade parcial de número;

o número de moléculas do constituinte α por unidade de volume na posição x e no tempo t é definido por,

$$n_{\alpha}(x, t) = \int f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t) dc^{\alpha} dw^{\alpha} , \quad (2-2)$$

onde $n_\alpha(x,t)$ representa o número de moléculas α por unidade de volume, enquanto que o número total de moléculas da mistura é determinado por,

$$n = \sum_{\alpha=1}^{\nu} n_\alpha(x,t) . \quad (2-3)$$

b) densidade parcial de massa;

com a massa m_α e a respectiva densidade de número do constituinte α $n_\alpha(x,t)$ conhecidos, a densidade parcial de massa pode então ser expressa por,

$$\rho_\alpha(x,t) = m_\alpha n_\alpha(x,t) , \quad (2-4)$$

e a densidade total de massa dada por,

$$\rho(x,t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha(x,t) . \quad (2-5)$$

c) densidade parcial do momento linear;

sabendo-se que o momento linear de uma molécula α , é $m_\alpha c_i^\alpha$ e que o número de moléculas α com velocidades c^α e w^α em dc^α e dw^α é $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha$, então a densidade de momento linear do constituinte α pode ser conhecido por,

$$\rho_\alpha v_i^\alpha = \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha , \quad (2-6)$$

sendo v_i^α a velocidade linear do constituinte α . A diferença entre a velocidade molecular c_i^α e a velocidade do constituinte α v_i^α define a velocidade peculiar linear parcial, isto é

$$c_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i^\alpha . \quad (2-7)$$

A diferença entre a velocidade c_i^α e a velocidade da mistura v_i é definida como velocidade peculiar linear em relação à mistura ξ_i^α ou seja,

$$\xi_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i , \quad (2-8)$$

onde v_i é expressa como,

$$v_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{\rho_\alpha}{\rho} v_i^\alpha . \quad (2-9)$$

A diferença entre a velocidade do constituinte α e a velocidade da mistura resulta na velocidade de difusão linear u_i^α ,

$$u_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i \quad (2-10)$$

e na definição do fluxo de difusão J_i^α ,

$$J_i^\alpha = \rho_\alpha u_i^\alpha . \quad (2-11)$$

É fácil verificar que as equações (2-10) e (2-11) implicam na seguinte condição,

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} J_i^\alpha = 0 . \quad (2-12)$$

d) densidade parcial de spin;

de forma análoga à densidade parcial do momento linear, a

densidade parcial de spin $\rho_\alpha \gamma_i^\alpha$, pode ser determinada através de,

$$\rho_\alpha \gamma_i^\alpha = \int I_\alpha w_i^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha \quad (2-13)$$

com I_α representando o momento de inércia da molécula α e γ_i^α o momento angular parcial específico. Como iremos tratar de uma mistura de gases rarefeitos não submetidos a qualquer torque externo, podemos considerar, sem perda de generalidade [13], que a velocidade de spin parcial do constituinte α s_i^α seja nula,

$$\rho_\alpha s_i^\alpha = \int m_\alpha w_i^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha = 0, \quad (2-14)$$

assim como a densidade parcial de spin, $\rho_\alpha \gamma_i^\alpha = 0$.

e) energia interna e temperatura;

a energia cinética translacional da molécula α pode ser expressa em termos da velocidade peculiar linear parcial e da velocidade do constituinte α , da seguinte maneira,

$$\frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 = \frac{1}{2} m_\alpha C_\alpha^2 + m_\alpha C_i^\alpha v_i^\alpha + \frac{1}{2} m_\alpha v_\alpha^2, \quad (2-15)$$

onde utilizou-se (2-7). Procedendo-se a multiplicação da equação (2-15) por $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$ e a integração sobre as velocidades lineares e angulares variando entre $-\infty$ e $+\infty$, verifica-se a nulidade do termo $m_\alpha C_i^\alpha v_i^\alpha$ no segundo membro de (2-15),

$$\int m_\alpha C_i^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha = 0, \quad (2-16)$$

enquanto que o último termo do lado direito representa a energia

cinética translacional média do constituinte α ou seja,

$$\frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_{\alpha}^2 . \quad (2-17)$$

Da mesma maneira, a energia cinética rotacional da molécula α é expressa por,

$$\frac{1}{2} I_{\alpha} w_{\alpha}^2 , \quad (2-18)$$

definindo-se a energia interna total do constituinte α $\rho_{\alpha} \epsilon_{\alpha}$, como a soma da energia cinética translacional interna com a energia cinética rotacional interna do constituinte α ou seja,

$$\rho_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = \int \left[\frac{1}{2} m_{\alpha} c_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} I_{\alpha} w_{\alpha}^2 \right] f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t) dc^{\alpha} dw^{\alpha} , \quad (2-19)$$

onde ϵ_{α} representa a energia interna específica do constituinte α . Por outro lado o princípio da equipartição da energia nos fornece que cada grau de liberdade das moléculas de um constituinte corresponde a uma energia interna específica de,

$$\frac{1}{2} \frac{k T}{m_{\alpha}} , \quad (2-20)$$

onde k representa a constante de Boltzmann. Como as moléculas têm seis graus de liberdade (três graus de liberdade translacionais e três graus de liberdade rotacionais), a energia interna específica torna-se,

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{6}{2} \frac{k T}{m_{\alpha}} \quad (2-21)$$

possibilitando expressar a temperatura como função da energia interna e da função distribuição ao substituirmos (2-21) em (2-19), de modo que,

$$T = \frac{1}{3} \frac{m_\alpha}{k \rho_\alpha} \int \left(\frac{1}{2} m_\alpha C_\alpha^2 + \frac{1}{2} I_\alpha w_\alpha^2 \right) f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha. \quad (2-22)$$

f) o vetor fluxo;

a componente do fluxo $\vec{\Phi}^\alpha$, normal a uma superfície unitária é determinada pela passagem, através da mesma, de determinadas propriedades moleculares ϕ_α do constituinte α tais como massa, momentos linear e angular e energia, na unidade de tempo. Suponha uma molécula α , com velocidade peculiar linear C_i^α em um intervalo de tempo dt entre duas colisões consecutivas, passando através de uma superfície d^2S com normal unitária \hat{n} . O volume do cilindro dado pela geratriz $C^\alpha dt$ e base $\hat{n} d^2S$ é $(\hat{n} \cdot C^\alpha) d^2S dt$. Esse volume contém $(\hat{n} \cdot C^\alpha) d^2S dt \int f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dC^\alpha dw^\alpha$ moléculas α com velocidades entre C^α e $(C^\alpha + dC^\alpha)$ e w^α e $(w^\alpha + dw^\alpha)$. A quantidade da propriedade ϕ_α transportada pela molécula α com velocidades no intervalo dC^α e dw^α que cruza d^2S durante dt , é $[d^2S dt (\hat{n} \cdot C^\alpha) \phi_\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dC^\alpha dw^\alpha]$. Através da integração sobre as velocidades, conclui-se que o transporte da propriedade ϕ_α é $[d^2S dt \int (\hat{n} \cdot C^\alpha) \phi_\alpha f_\alpha dC^\alpha dw^\alpha = d^2S dt \int (\hat{n} \cdot C^\alpha) \phi_\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha]$, pois a velocidade peculiar linear parcial, difere da velocidade peculiar linear da mistura, apenas por uma constante. A partir da definição do vetor fluxo $\vec{\Phi}^\alpha$, a expressão acima pode ser escrita, $d^2S dt \hat{n} \cdot \vec{\Phi}^\alpha = d^2S dt \hat{n} \cdot \int \phi_\alpha C^\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha$, resultando no seguinte vetor fluxo,

$$\vec{\Phi}^\alpha = \int \phi_\alpha C_\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha. \quad (2-23)$$

Portanto os fluxos das propriedades de massa, momentos linear e angular e energia podem ser expressas por:

f.1) fluxo de massa;

a propriedade, $\phi_\alpha = m_\alpha$, transportada pelas moléculas α relativamente à velocidade do constituinte α , determina um vetor fluxo de massa, $\vec{\Phi}^\alpha$, que a partir de (2-23) fornece,

$$\vec{\Phi}^\alpha = m_\alpha \int C_i^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha = 0, \quad (2-24)$$

cujo valor nulo deve-se à (2-16).

f.2) fluxo de momento linear parcial ou tensor pressão parcial;

o momento linear parcial transportado pelas moléculas α devido às suas velocidades peculiares lineares é dado pela propriedade característica $\vec{\phi}_\alpha = m_\alpha C^\alpha$, que resulta a partir de (2-23) no tensor simétrico, conhecido como tensor pressão parcial p_{ij}^α ou seja,

$$\vec{\Phi}_{ij}^\alpha = p_{ij}^\alpha = m_\alpha \int C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha, \quad (2-25)$$

cujas componentes possuem significados próprios. Os elementos da diagonal principal, p_{11}^α , p_{22}^α e p_{33}^α , representam a pressão normal do gás exercidas em superfícies ortogonais às direções 1, 2 e 3 respectivamente. Os demais elementos, p_{ij}^α , com $i \neq j$, representam tensões cizalhantes decorrentes de forças por unidade de área na direção i sobre planos perpendiculares à direção j . A pressão normal do constituinte α , p^α é definida como o valor médio da

pressão exercida pelo gás sobre os três planos ortogonais, sendo sua representação dada pelo traço do tensor pressão ou seja,

$$p^\alpha = \frac{1}{3} p_{ii}^\alpha = \frac{1}{3} (p_{11}^\alpha + p_{22}^\alpha + p_{33}^\alpha) = \frac{1}{3} m_\alpha \int C_\alpha^2 f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha, \quad (2-26)$$

ou utilizando a definição da temperatura através de (2-22) em (2-26) obtém-se,

$$p^\alpha = \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{1}{3} \rho_\alpha \int \left[\frac{1}{2} m_\alpha C_\alpha^2 - \frac{1}{2} I_\alpha w_\alpha^2 \right] f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha. \quad (2-27)$$

Como a pressão hidrostática para um gás ideal é dada por,

$$p_E^\alpha = \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T, \quad (2-28)$$

o segundo termo do segundo membro de (2-27) expressa uma outra forma de pressão denominada de pressão dinâmica. Esta se manifesta devido à variações de volume no gás (fora do equilíbrio), resultando em uma relaxação energética das moléculas do gás requerida pelo princípio da equipartição da energia (2-20). Portanto a pressão normal exercida pelo gás constituinte α , pode ser separado em uma pressão estática e uma dinâmica isto é,

$$p^\alpha = p_E^\alpha + p_D^\alpha. \quad (2-29)$$

Através da definição de deviante de um tensor ou seja, de um tensor sem traço, pode-se escrever o tensor pressão parcial p_{ij}^α como,

$$p_{ij}^\alpha = p_{\langle ij \rangle}^\alpha + \frac{1}{3} p_{rr}^\alpha \delta_{ij} \quad (2-30)$$

ou então,

$$p_{ij}^{\alpha} = p_{\langle ij \rangle}^{\alpha} + p^{\alpha} \delta_{ij} , \quad (2-31)$$

onde $p_{\langle ij \rangle}^{\alpha}$ é o deviante do tensor pressão parcial.

f.3) fluxo de momento angular parcial;

como a teoria em estudo trata de gases rarefeitos sem torques externos, o movimento macroscópico rotacional dos mesmos não é observado e a integração sobre a propriedade $\vec{\phi}_{\alpha} = I_{\alpha} \vec{w}^{\alpha}$ em (2-23) resulta em um tensor fluxo de momento angular parcial m_{ij}^{α} nulo ou seja,

$$m_{ij}^{\alpha} = \Phi_{ij}^{\alpha} = I_{\alpha} \int w_i^{\alpha} C_j^{\alpha} f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t) dc^{\alpha} dw^{\alpha} = 0 . \quad (2-32)$$

f.4) fluxo de energia translacional parcial;

a energia translacional do constituinte α , dada por $\phi_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{2} C_{\alpha}^2$ fornece a propriedade requerida para o cálculo de seu fluxo, resultando através de (2-23) no vetor fluxo de calor translacional

$$q_i^{\alpha} = \Phi_i^{\alpha} = \int \frac{m_{\alpha}}{2} C_{\alpha}^2 C_i^{\alpha} f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t) dc^{\alpha} dw^{\alpha} \quad (2-33)$$

f.5) fluxo de energia rotacional parcial;

como no caso anterior, pode-se encontrar o fluxo de energia rotacional parcial pela substituição em (2-23) da respectiva propriedade molecular $\phi_{\alpha} = \frac{I_{\alpha}}{2} w_{\alpha}^2$, obtendo-se assim o vetor fluxo de calor rotacional

$$h_i^\alpha = \Phi_i^\alpha = \int \frac{I_\alpha}{2} w_\alpha^2 C_i^\alpha f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dc^\alpha dw^\alpha. \quad (2-34)$$

Com (2-34), os fluxos das quantidades moleculares de massa, de momentos linear e angular e de energia, tornam-se conhecidos através da função distribuição parcial.

II.3 - A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN

Um dos objetivos da teoria cinética é a determinação das funções de distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$ com $(\alpha = 1, 2, \dots, \nu)$, a partir das quantidades macroscópicas que caracterizam a mistura em estudo. A derivação da equação de evolução para a função distribuição ou seja, a equação de Boltzmann, pode ser precisamente estabelecida através da equação de Liouville que define matematicamente os limites de sua validade. Por outro lado, uma melhor interpretação física de cada um dos termos desta equação pode ser obtida através de uma simples derivação, razão pela qual, será apresentada.

Para cada componente da mistura, existe uma função distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$ tal que o número provável de moléculas da espécie α na posição x com variação dx , velocidades c^α e w^α com variações dc^α e dw^α , respectivamente e no instante t é dado por (2-1). Atuando sobre as moléculas do gás, supõe-se a existência de uma força externa específica F^α , função da posição e do tempo mas não da velocidade (forças tipo gravitacional) e de intensidade muito menor que as forças intermoleculares que atuam durante as colisões das moléculas.

Quando os gases encontram-se em equilíbrio, a função distribuição é denominada de função maxwelliana. Na condição fora do equilíbrio, surge o problema de se estabelecer a dependência de $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$ com suas variáveis. Considerando a posição e as velocidades linear e angular de cada molécula como um ponto no espaço de fase μ com nove dimensões e supondo que as interações entre elas sejam através de colisões binárias apenas, (suposição plausível para os gases rarefeitos) pode-se determinar a natureza do fluxo de pontos de fase através do espaço de fase.

Considere-se o elemento de volume $dx \, dc^\alpha \, dw^\alpha$ situado no ponto (x, c^α, w^α) no qual existem $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) \, dx \, dc^\alpha \, dw^\alpha$ pontos de fase associados com as moléculas do tipo α . Na ausência de colisões no gás, as moléculas correspondentes a esses pontos de fase, movem-se de tal maneira que no tempo $t + \Delta t$, seus vetores posição no espaço cartesiano são $x + c^\alpha \Delta t$ e seus vetores velocidade são $c^\alpha + F^\alpha \Delta t$ e w^α . Nessas condições é válido escrever,

$$f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dx \, dc^\alpha \, dw^\alpha = f_\alpha[(x + c^\alpha \Delta t), (c^\alpha + F^\alpha \Delta t), w^\alpha, (t + \Delta t)] dx \, dc^\alpha \, dw^\alpha. \quad (2-35)$$

Mas desde que ocorram colisões no gás, nem todos os pontos de fase passam para as posições registradas por (2-35) após o tempo Δt , pois as moléculas associadas aos respectivos pontos de fase são desviadas de suas trajetórias sofrendo mudanças nas velocidades. Em contrapartida existem outros pontos de fase que não iniciaram o movimento a partir do ponto (x, c^α, w^α) , mas devido às colisões com outras moléculas, após o tempo Δt atingem esta posição, ocorrendo uma variação no número de pontos do elemento de espaço de fase no intervalo Δt . Supondo-se que o número de moléculas do tipo α que passa da velocidade c^α e w^α para

$(c^\alpha + dc^\alpha)$ e $(w^\alpha + dw^\alpha)$ e da posição x para $(x+dx)$, por causa das colisões com as moléculas do tipo β durante o intervalo de tempo Δt , seja $\Gamma_{\alpha\beta}^{(-)} dx dc^\alpha dw^\alpha \Delta t$. Similarmente, o número de moléculas do tipo α que no intervalo Δt passa para o grupo de pontos de fase iniciais (x, c^α, w^α) resultante das colisões com as moléculas do tipo β é denotada por $\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)} dx dc^\alpha dw^\alpha \Delta t$. Então a equação do fluxo de pontos de fase para o caso em que ocorram colisões pode ser escrita,

$$f_\alpha[(x+c^\alpha\Delta t), (c^\alpha+F^\alpha\Delta t), w^\alpha, (t+dt)] dx dc^\alpha dw^\alpha = f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) dx dc^\alpha dw^\alpha + \sum_{\beta=1}^{\nu} [\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)} - \Gamma_{\alpha\beta}^{(-)}] dx dc^\alpha dw^\alpha \Delta t. \quad (2-36)$$

Se dividirmos (2-36) por $dx dc^\alpha dw^\alpha \Delta t$ e passarmos ao limite quando dt tende à zero ou seja,

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f_\alpha[(x+c^\alpha\Delta t), (c^\alpha+F^\alpha\Delta t), w^\alpha, (t+\Delta t)] - f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)}{\Delta t} = \sum_{\beta=1}^{\nu} [\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)} - \Gamma_{\alpha\beta}^{(-)}], \quad (2-37)$$

obtemos a equação de Boltzmann,

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} [\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)} - \Gamma_{\alpha\beta}^{(-)}], \quad (2-38)$$

a qual descreve o comportamento dos pontos de fase através da variação da função distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$. As quantidades $\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)}$ e $\Gamma_{\alpha\beta}^{(-)}$ não incluem as contribuições resultantes de colisões das moléculas com as paredes do recipiente.

A Equação de Boltzmann assim definida, deve satisfazer as seguintes condições [10]:

- a) somente as colisões binárias contribuem para o termo de produção.
- b) a variação da função distribuição durante a colisão é pequena, assim como a variação espacial durante a ação das forças interatômicas ou seja, o número de moléculas não muda durante a colisão.
- c) a cada posição e tempo, os valores da função distribuição são independentes.

Uma expressão explícita para os termos do membro direito da equação de Boltzmann (integrais de colisão) será estabelecida após o estudo a ser efetuado sobre a colisão binária.

II.4 - DINÂMICA DA COLISÃO BINÁRIA

Com as considerações atribuídas às moléculas de que o comportamento se dá como se fossem esferas elásticas e rugosas com potencial de esfera rígida e das leis de conservação de massa, momentos linear e angular e energia, iremos obter todas as características da colisão binária através da mecânica clássica, onde serão analisados apenas os detalhes mais importantes.

Supomos uma colisão de duas moléculas de massas m_α e m_β , momentos de inércia I_α e I_β e diâmetros a_α e a_β respectivamente. Suas velocidades linear e angular, antes da colisão são (c^α, w^α) e (c^β, w^β) e após a colisão (c'^α, w'^α) e (c'^β, w'^β) , respectivamente.

Em uma colisão de duas esferas rugosas, existe uma troca de momento linear e angular, que pode ser interpretado como o

impulso sofrido por uma das moléculas devido a presença da segunda. Usando a molécula α como referencial, definimos as velocidades relativas, antes da colisão por,

$$g^{\beta\alpha} = c^{\beta} - c^{\alpha} \quad (2-39)$$

e

$$z^{\beta\alpha} = w^{\beta} - w^{\alpha} \quad (2-40)$$

e após a colisão,

$$g'^{\beta\alpha} = c'^{\beta} - c'^{\alpha} \quad (2-41)$$

e

$$z'^{\beta\alpha} = w'^{\beta} - w'^{\alpha} \quad (2-42)$$

Por ocasião de uma colisão da molécula β com a molécula α , ocorre a transferência para a segunda, de um impulso $J^{\beta\alpha}$ que altera as velocidades iniciais de ambas. Uma configuração da colisão é mostrada na figura 1.

O vetor de colisão $k^{\beta\alpha}$ representa um vetor unitário na direção da linha que une os centros das moléculas com sentido de β para α , cuja distância entre centros $a_{\alpha\beta}$ é,

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (a_{\alpha} + a_{\beta}) \quad (2-43)$$

com o ângulo $\Theta_{\beta\alpha}$ bissetor do ângulo da trajetória, definido em termos do ângulo de espalhamento $\chi_{\beta\alpha}$ por,

$$\Theta_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} (\pi - \chi_{\beta\alpha}) \quad (2-44)$$

O ângulo ϵ representa a distância angular à um plano de referência genérico.

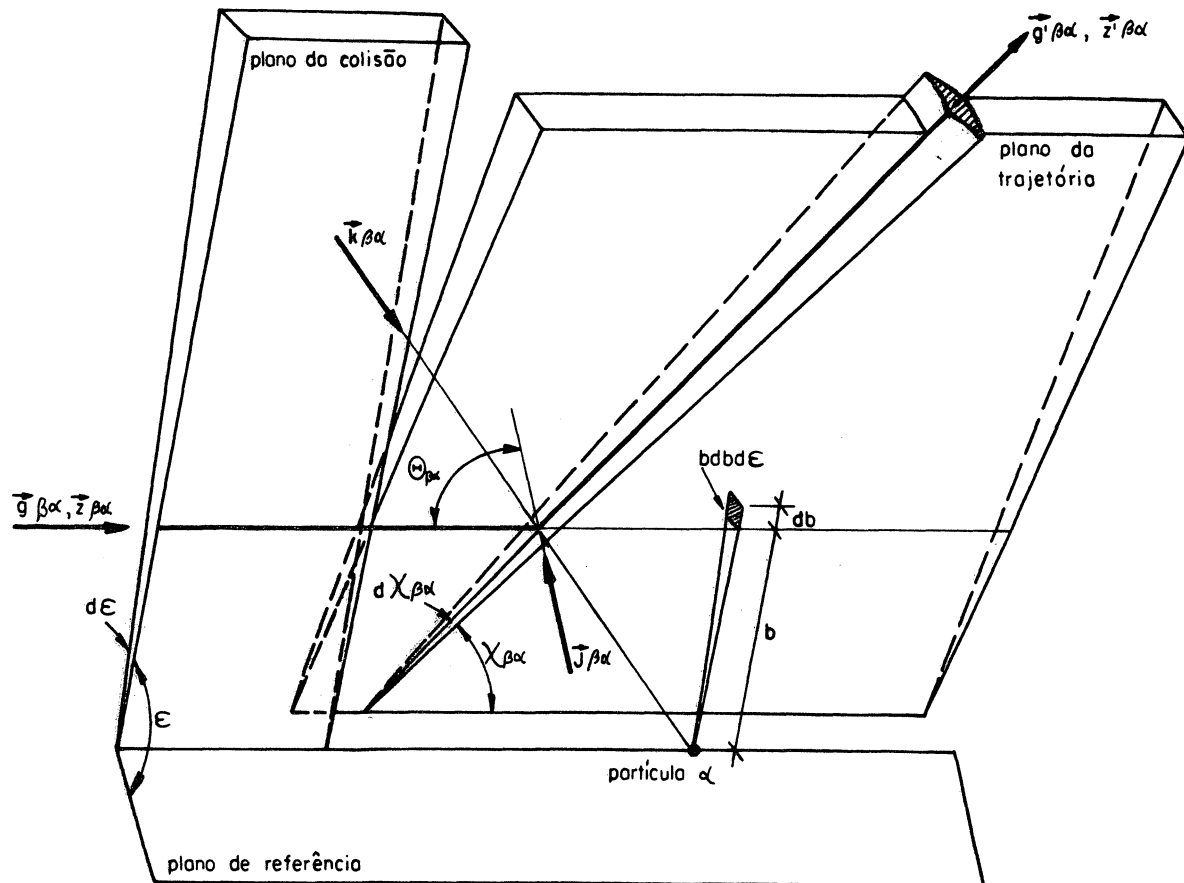


figura 1.- Geometria da colisão binária.

Devido à conservação da quantidade de movimento do sistema nas colisões, empregam-se as equações de impacto para as quantidades de movimento linear e angular, com o intuito de estabelecer relações entre velocidades antes e depois da colisão. O sistema de equações é formado por:

$$m_{\alpha} c'^{\alpha} = m_{\alpha} c^{\alpha} - J^{\beta\alpha} ; \quad m_{\beta} c'^{\beta} = m_{\beta} c^{\beta} + J^{\beta\alpha} . \quad (2-45)$$

$$I_{\alpha} w'^{\alpha} = I_{\alpha} w^{\alpha} + \frac{a_{\alpha}}{2} k^{\beta\alpha} \times J^{\beta\alpha} ; \quad I_{\beta} w'^{\beta} = I_{\beta} w^{\beta} + \frac{a_{\beta}}{2} k^{\beta\alpha} \times J^{\beta\alpha} . \quad (2-46)$$

O vetor impulso $J^{\beta\alpha}$ deve ser encontrado, tornando o sistema de equações determinado. Para tanto considera-se que a velocidade relativa dos pontos de contato das esferas $v^{\beta\alpha}$, imediatamente antes da colisão é,

$$v^{\beta\alpha} = c^{\beta} - \frac{a_{\beta}}{2} k^{\beta\alpha} \times w^{\beta} - c^{\alpha} - \frac{a_{\alpha}}{2} k^{\beta\alpha} \times w^{\alpha} \quad (2-47)$$

e imediatamente após a colisão $v'^{\beta\alpha}$, sendo relacionada com (2-47) através de

$$v'^{\beta\alpha} = - v^{\beta\alpha} . \quad (2-48)$$

A equação (2-48) indica que a velocidade relativa é revertida após a colisão. Assim $v'^{\beta\alpha}$ pode ser expressa como em (2-47) com as velocidades " ' " após a colisão.

Procedendo-se a subtração de (2-47) e (2-48) e com a subsequente substituição em (2-45) e (2-46), a seguinte relação é obtida,

$$2 v^{\beta\alpha} = - \frac{J^{\beta\alpha}}{m_{\alpha\beta}} + \left[\frac{1}{m_{\alpha} K_{\alpha}} + \frac{1}{m_{\beta} K_{\beta}} \right] [(k^{\beta\alpha} \cdot J^{\beta\alpha}) k^{\beta\alpha} - J^{\beta\alpha}] . \quad (2-49)$$

Em (2-49) definimos a massa reduzida $m_{\alpha\beta}$ e o momento de inércia adimensional K_{α} como,

$$m_{\alpha\beta} = \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} ; \quad K_{\alpha} = \frac{4 I_{\alpha}}{m_{\alpha} a_{\alpha}^2} . \quad (2-50)$$

A projeção de (2-49) sobre o vetor de colisão $k^{\beta\alpha}$, fornece

$$2 v^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha} = - \frac{J^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}}{m_{\alpha\beta}} \quad (2-51)$$

e a substituição de (2-47) e (2-51) em (2-49), resulta na determinação do vetor impulso $J^{\beta\alpha}$, dado por,

$$J^{\beta\alpha} = - \frac{2m_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}}{(K_{\alpha\beta} + 1)} \left[g^{\beta\alpha} - \frac{a_{\beta}}{2} k^{\beta\alpha} \times w^{\beta} - \frac{a_{\alpha}}{2} k^{\beta\alpha} \times w^{\alpha} + \frac{1}{K_{\alpha\beta}} (k^{\beta\alpha} \cdot g^{\beta\alpha}) k^{\beta\alpha} \right] \quad (2-52)$$

onde $K_{\alpha\beta}$ é o momento de inércia adimensional definido como,

$$K_{\alpha\beta} = \frac{K_{\alpha} K_{\beta} (m_{\alpha} + m_{\beta})}{m_{\alpha} K_{\alpha} + m_{\beta} K_{\beta}} \quad (2-53)$$

Portanto as equações (2-45) e (2-46) tornam-se determinadas, ficando as velocidades finais obtidas em termos das iniciais ou seja:

$$\begin{aligned} c'^{\alpha} &= c^{\alpha} - \frac{1}{m_{\alpha}} J^{\beta\alpha} ; & c'^{\beta} &= c^{\beta} + \frac{1}{m_{\beta}} J^{\beta\alpha} ; \\ w'^{\alpha} &= w^{\alpha} + \frac{2}{m_{\alpha} a_{\alpha} K_{\alpha}} k^{\beta\alpha} \times J^{\beta\alpha} ; & w'^{\beta} &= w^{\beta} + \frac{2}{m_{\beta} a_{\beta} K_{\beta}} k^{\beta\alpha} \times J^{\beta\alpha} . \end{aligned} \quad (2-54)$$

Na análise da equação (2-54), surge o problema da não existência da colisão inversa ou seja, para as moléculas rugosas, as velocidades finais não podem ser consideradas como as velocidades iniciais para uma colisão invertida, como ocorre com as esferas lisas. Admitidas as velocidades iniciais como sendo c^{α} , c^{β} , w^{α} e w^{β} e com vetor de colisão $-k^{\beta\alpha}$, as velocidades finais de (2-54) resultam em c^{α} , c^{β} , $-w^{\alpha}$ e $-w^{\beta}$, diferente das

velocidades c^α , c^β , w^α e w^β como seria o caso de uma colisão inversa. Porém existem as velocidades iniciais $c^{*\alpha}$, $c^{*\beta}$, $w^{*\alpha}$ e $w^{*\beta}$ que após as colisões resultam nas velocidades finais c^α , c^β , w^α e w^β com vetor de colisão $-k^{\beta\alpha}$. Assim a velocidade relativa linear para as novas velocidades iniciais $c^{*\alpha}$, $c^{*\beta}$, $w^{*\alpha}$ e $w^{*\beta}$ e o vetor de colisão $k^{*\beta\alpha}$, são dados por,

$$g^{*\beta\alpha} = c^{*\beta} - c^{*\alpha} ,$$

com:

(2-55)

$$k^{*\beta\alpha} = - k^{\beta\alpha} .$$

Essas equações nos permitem fazer uma inversão da colisão pela subtração de (2-54)₂ por (2-54)₁, (onde são substituídos $g^{\beta\alpha}$ por $g^{*\beta\alpha}$, $g^{\beta\alpha}$ por $g^{\beta\alpha}$ e $k^{\beta\alpha}$ por $-k^{\beta\alpha}$) verificando assim através de (2-55) que a seguinte relação é válida,

$$g^{\beta\alpha} . k^{\beta\alpha} = g^{*\beta\alpha} . k^{*\beta\alpha} . \quad (2-56)$$

Esses últimos resultados e definições são úteis nos cálculos das integrais de colisão em (2-38), à serem analisadas.

II.5 - INTEGRAIS DE COLISÃO

O número de pontos de fase destruídos, $\Gamma_{\alpha\beta}^{(-)} dx dc^\alpha dw^\alpha dt$ ou seja, a remoção das moléculas do tipo α do volume elementar do espaço de fase μ , $dx dc^\alpha dw^\alpha$ durante o intervalo de tempo dt , ocorre devido às colisões sofridas com às moléculas do tipo β . Por ocasião da colisão, o centro da molécula β encontra-se à uma

distância $a_{\alpha\beta}$ do centro da molécula α , e esta estabelece uma superfície esférica de não penetração em torno de α , como mostra a figura 2. Supomos que a molécula β está localizada na posição x , com velocidades c^β e w^β e que em torno a esta posição, as moléculas α estão com velocidades no intervalo entre c^α , w^α e $(c^\alpha + dc^\alpha)$, $(w^\alpha + dw^\alpha)$. Na colisão, a linha que une os centros encontra-se no intervalo entre $k^{\beta\alpha}$ e $(k^{\beta\alpha} + dk^{\beta\alpha})$, gerando portanto um ângulo sólido na esfera de influência, dado por,

$$d^2\Omega_{\beta\alpha} = a_{\alpha\beta}^2 dk^{\beta\alpha},$$

com:

(2-57)

$$dk^{\beta\alpha} = |k^{\beta\alpha}|^2 \sin \Theta_{\beta\alpha} d\Theta_{\beta\alpha} d\epsilon,$$

que serve de base de um cilindro de altura $(g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha})dt$ no intervalo de tempo entre t e $t+dt$.

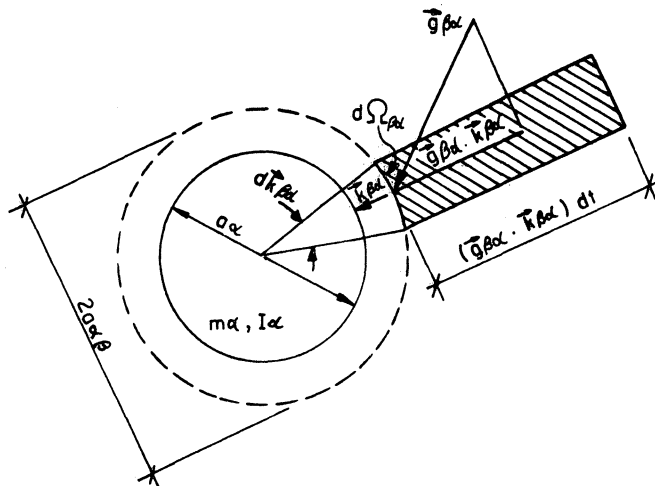


figura 2. - cilindro gerado pela esfera de influência.

Qualquer molécula β que se encontre dentro do cilindro de base $d\Omega_{\beta\alpha}$ e altura $(g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha})dt$, vide figura 2, irá colidir com

a molécula α , durante o intervalo de tempo dt . Como o número provável de moléculas, dentro desse cilindro elementar, com velocidades entre c^β , w^β e $(c^\beta+dc^\beta)$, $(w^\beta+dw^\beta)$, definido em (2-1) é,

$$f_\beta(x, c^\beta, w^\beta, t) [a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dt dk^{\beta\alpha}] dc^\beta dw^\beta, \quad (2-58)$$

então o número total de colisões experimentada pela molécula α , é obtido pela integração sobre as direções do vetor colisão $k^{\beta\alpha}$ e sobre todas as velocidades c^α e w^α , fornecendo

$$dt \iiint f_\beta(x, c^\beta, w^\beta, t) a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta. \quad (2-59)$$

Como o número provável de moléculas α no elemento de volume dx em x com velocidades entre c^α , w^α e $(c^\alpha+dc^\alpha)$, $(w^\alpha+dw^\alpha)$ é dado por (2-1), segue então que

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(-)} dx dc^\alpha dw^\alpha dt = \left[\iiint f_\alpha f_\beta a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta \right] dx dc^\alpha dw^\alpha dt \quad (2-60)$$

representa a contribuição para a integral de colisão relacionada à destruição dos pontos de fase. De (2-60) segue que o número de pontos de fase destruídos resulta em,

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(-)} = \iiint f_\alpha f_\beta a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta. \quad (2-61)$$

Os símbolos de integração representam as integrais sobre as componentes das velocidades, linear e angular, com limites entre $-\infty$ e $+\infty$, além das integrais sobre os ângulos $\Theta_{\beta\alpha}$ e ϵ , com seus

limites entre $0 \leq \Theta_{\beta\alpha} \leq \pi/2$ e $0 \leq \epsilon \leq 2\pi$. As abreviações das funções distribuição representam,

$$f_{\alpha} \equiv f_{\alpha}(x, c^{\alpha}, w^{\alpha}, t) ; \quad f_{\beta} \equiv f_{\beta}(x, c^{\beta}, w^{\beta}, t) . \quad (2-62)$$

A outra parcela da integral de colisão, $\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)}$, é analisada de maneira semelhante. Ocorrem colisões no elemento de volume $dx \, dc^{*\alpha} \, dw^{*\alpha}$, cujas velocidades iniciais das moléculas são $c^{*\alpha}$, $w^{*\alpha}$, $c^{*\beta}$ e $w^{*\beta}$, passando para c^{α} , w^{α} , c^{β} e w^{β} , após a colisão, e com vetor colisão $k^{*\beta\alpha}$. Embora a colisão inversa inexista, a relação entre essas velocidades, são dadas da mesma forma que em (2-54).

Por argumentos idênticos aos adotados acima, o número provável de colisões, no elemento de volume dx em x e no intervalo de tempo dt , provocando o surgimento de velocidades entre c^{α} , w^{α} e $(c^{\alpha}+dc^{\alpha})$, $(w^{\alpha}+dw^{\alpha})$ com criação portanto de pontos de fase, resulta em,

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)} dx \, dc^{\alpha} \, dw^{\alpha} \, dt = \left[\iiint f_{\alpha}^{*} f_{\beta}^{*} g^{*\beta\alpha} \cdot k^{*\beta\alpha} \, dk^{*\beta\alpha} \, dc^{*\beta} \, dw^{*\beta} \right] dx \, dc^{*\alpha} \, dw^{*\alpha} \, dt \quad (2-63)$$

onde as abreviações das funções distribuição representam,

$$f_{\alpha}^{*} \equiv f_{\alpha}^{*}(x, c^{*\alpha}, w^{*\alpha}, t) ; \quad f_{\beta}^{*} \equiv f_{\beta}^{*}(x, c^{*\beta}, w^{*\beta}, t) . \quad (2-64)$$

A relação entre os elementos de velocidade no espaço de fase $dc^{*\alpha} \, dc^{*\beta} \, dw^{*\alpha} \, dw^{*\beta}$ e $dc^{\alpha} \, dc^{\beta} \, dw^{\alpha} \, dw^{\beta}$, é estabelecida através do módulo do jacobiano,

$$dc^{\alpha} \, dc^{\beta} \, dw^{\alpha} \, dw^{\beta} = |J| \, dc^{*\alpha} \, dc^{*\beta} \, dw^{*\alpha} \, dw^{*\beta} , \quad (2-65)$$

que determinado em termos de relações semelhantes às (2-54), assume o valor

$$|J| = 1 . \quad (2-66)$$

Portanto a relação entre os elementos de volume no espaço de fase, com e sem asterisco é dado por ,

$$dc^\alpha dc^\beta dw^\alpha dw^\beta = dc^{*\alpha} dc^{*\beta} dw^{*\alpha} dw^{*\beta} . \quad (2-67)$$

Logo a expressão (2-63), através das relações (2-55), (2-56), (2-57) e (2-66), pode ser escrita na seguinte forma,

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(+)} = \iiint f_\alpha^* f_\beta^* a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta . \quad (2-68)$$

representando a criação de pontos de fase do grupo de moléculas α , no elemento de volume $dx dc^\alpha dw^\alpha$. Assim as expressões (2-61) e (2-68) tornam o lado direito da equação de Boltzmann conhecido, possibilitando escrever a importante equação integro-diferencial de Boltzmann para a função distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$ da seguinte maneira,

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int (f_\alpha^* f_\beta^* - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta \quad (2-69)$$

O símbolo de integral em (2-69) representa as oito integrais relativas aos seus respectivos elementos de integração cujos limites foram definidos para (2-61), do mesmo modo que as abreviações das funções de distribuição estão apresentadas em (2-62) e em (2-64).

Essas funções de distribuição são todas avaliadas em um mesmo ponto x , no instante t , não sendo portanto consideradas as dimensões moleculares, refletindo o fato do gás ser rarefeito.

II.6 - A EQUAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA

A equação de balanço de qualquer propriedade molecular, pode ser derivada a partir da equação de Boltzmann (2-69), quando essa é multiplicada pela propriedade arbitrária associada à espécie α , $\psi_\alpha = \psi_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$ seguida da integração sobre todos os valores de c^α e w^α ou seja,

$$\int \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} \psi_\alpha dc^\alpha dw^\alpha + \int c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} \psi_\alpha dc^\alpha dw^\alpha + \int F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \psi_\alpha dc^\alpha dw^\alpha =$$

$$= \sum_{\beta=1}^{\nu} \psi_\alpha (f_\alpha^* f_\beta^* - f_\alpha f_\beta) a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta dc^\alpha dw^\alpha. \quad (2-70)$$

Após apropriadas manipulações, a equação (2-70) resulta na equação de transferência,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha -$$

$$- \int \left[\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int (\psi_\alpha' - \psi_\alpha) f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\alpha\beta}, \quad (2-71)$$

onde foram introduzidas as considerações abaixo:

a) as velocidades moleculares independem da posição, logo

$$\frac{\partial c_i^\alpha}{\partial x_j} = 0 ; \quad \frac{\partial w_i^\alpha}{\partial x_j} = 0 . \quad (2-72)$$

b) a integral,

$$\int \frac{\partial}{\partial c_i^\alpha} (F_i^\alpha f_\alpha \psi_\alpha) dc^\alpha dw^\alpha \equiv \int \oint (F_i^\alpha f_\alpha \psi_\alpha) n_i^\alpha dS_{\alpha c} dw^\alpha = 0 , \quad (2-73)$$

é nula, pois f_α decai rapidamente à zero para grandes velocidades, tornando-se nulo próximo à sua fronteira (infinitamente distante), de superfície $S_{\alpha c}$ e vetor unitário \hat{n}_i^α . O emprego do teorema da divergência auxilia na demonstração.

c- a introdução da seguinte abreviação,

$$d\Gamma_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}^2 (g^{\beta\alpha} \cdot k^{\beta\alpha}) dk^{\beta\alpha} dc^\beta dw^\beta dc^\alpha dw^\alpha . \quad (2-74)$$

d- as alterações no primeiro termo do segundo membro de (2-71) devem-se às seguintes igualdades,

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \psi_\alpha f_\alpha^* f_\beta^* d\Gamma_{\alpha\beta} &= \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \psi_\alpha f_\alpha^* f_\beta^* a_{\alpha\beta}^2 (g^{*\beta\alpha} \cdot k^{*\beta\alpha}) dk^{*\beta\alpha} dc^{*\beta} dw^{*\beta} dc^{*\alpha} dw^{*\alpha} = \\ &= \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \psi'_\alpha f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\alpha\beta} . \end{aligned} \quad (2-75)$$

As relações (2-55), (2-56), (2-57) e (2-66) foram utilizadas na igualdade intermediária de (2-75), enquanto na última igualdade foi realizada uma simples troca de símbolos. As velocidades iniciais $c^{*\alpha}$, $c^{*\beta}$, $w^{*\alpha}$ e $w^{*\beta}$ foram denotadas por c^α , c^β , w^α e w^β e as velocidades finais c^α , c^β , w^α e w^β por c'^α , c'^β , w'^α e w'^β , e o vetor de colisão por $k^{*\beta\alpha} = -k^{\beta\alpha}$.

Os termos de (2-71) possuem denominações próprias de acordo com a função que desempenham na equação de transferência. Uma forma abreviada desta equação é dada por,

$$\frac{\partial \Psi_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi_{\alpha} v_i^{\alpha} + \Phi_i^{\alpha}) = S_{\alpha} + P_{\alpha} , \quad (2-76)$$

de modo que se comparado com (2-71), cada termo pode ser definido da seguinte forma:

$$\Psi_{\alpha} = \int \psi_{\alpha} f_{\alpha} dc^{\alpha} dw^{\alpha} \Rightarrow \text{densidade da quantidade aditiva arbitrária.}$$

$$\Phi_i^{\alpha} = \int \psi_{\alpha} C_i^{\alpha} f_{\alpha} dc^{\alpha} dw^{\alpha} \Rightarrow \text{densidade de fluxo.} \quad (2-77)$$

$$S_{\alpha} = \int F_i^{\alpha} \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial c_i^{\alpha}} f_{\alpha} dc^{\alpha} dw^{\alpha} \Rightarrow \text{densidade de suprimento devido às forças externas.}$$

$$P_{\alpha} = \int \left[\frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial t} + c_i^{\alpha} \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial x_i} \right] f_{\alpha} dc^{\alpha} dw^{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\nu} \int (\psi'_{\alpha} - \psi_{\alpha}) f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} \Rightarrow$$

\Rightarrow produção (própria + devido à colisão).

O desenvolvimento da teoria cinética é baseada na obtenção das equações de balanço a partir da equação de transporte onde são substituídos os campos básicos definidos no próximo capítulo.

III - TEORIA CINÉTICA COM $16\nu+1$ CAMPOS BÁSICOS

III.1 - INTRODUÇÃO

A teoria cinética explica os fenômenos macroscópicos ocorridos em gases no equilíbrio ou próximos a ele, a partir de modelos microscópicos. O modelo adotado no presente trabalho, considera moléculas esféricas, rígidas, perfeitamente elásticas e rugosas.

Levando em conta essas características individuais, é possível descrever um estado macroscópico dos gases próximo ao equilíbrio, através de dois métodos: o método de Chapman-Enskog [01] e o método dos momentos de Grad [03], ambos fornecendo uma solução aproximada para a equação de Boltzmann e portanto para a função distribuição. Os métodos diferem no número de campos básicos adotados, existindo uma correlação com os campos da termodinâmica. O primeiro método é relacionado com a termodinâmica usual, enquanto o segundo com a termodinâmica estendida. O método dos momentos de Grad possui a vantagem de ser mais simples no que se refere aos cálculos das integrais, porém ligeiramente mais trabalhoso.

O desenvolvimento dessa teoria se dará através do método dos momentos de Grad relativo à uma mistura de gases poliatômicos rarefeitos. A grande vantagem da teoria cinética em relação à termodinâmica está na possibilidade de calcular os

coeficientes de transporte dos gases.

III.2 - CAMPOS BÁSICOS E EQUAÇÕES DE BALANÇO

O número de campos básicos utilizado pelo método dos momentos de Grad depende das características do modelo em estudo. Para uma mistura de ν gases poliatômicos rarefeitos, o número de campos básicos para cada constituinte da mistura é dado pelos campos de massa, momentos linear e angular e energia, além de seus fluxos. As características dos gases impõe algumas restrições no número de campos básicos, tais como:

- a) a densidade de momento angular de cada constituinte do gás rarefeito é desprezível como o seu fluxo.
- b) uma temperatura para a mistura.

Assim um estado macroscópico de uma mistura de gases poliatômicos rarefeitos é formado por $16\nu + 1$ campos escalares básicos de:

$$\rho_\alpha = \int m_\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha \quad \Rightarrow \text{densidade parcial.}$$

$$\rho_\alpha v_i^\alpha = \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha \quad \Rightarrow \text{momento linear parcial.}$$

$$T = \frac{m_\alpha}{3k} \rho_\alpha \int \left(\frac{m_\alpha}{2} C_\alpha^2 + \frac{I_\alpha}{2} w_\alpha^2 \right) f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha \Rightarrow \text{temperatura da mistura.}$$

(3-1)

$$p_{ij}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha \quad \Rightarrow \text{tensor pressão parcial.}$$

$$q_i^\alpha = \int \frac{m_\alpha}{2} C_i^\alpha C_\alpha^2 f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha \quad \Rightarrow \text{fluxo de calor translacional parcial.}$$

$$h_i^\alpha = \int \frac{I_\alpha}{2} C_i^\alpha w_\alpha^2 f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha \quad \Rightarrow \text{fluxo de calor rotacional parcial.}$$

A motivação das definições dos campos básicos dadas por meio das quantidades moleculares através da função distribuição, está desenvolvida na sessão II.2.

Cada campo básico possui uma correspondente equação de balanço, resultante da substituição, na equação de transporte (2-71), da propriedade arbitrária ψ_α representativa dos campos básicos. As equações de balanço assim formadas são:

a- balanço de massa parcial, $\psi_\alpha = m_\alpha$;

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_\alpha v_i^\alpha) = 0. \quad (3-2)$$

b- balanço de momento linear parcial, $\psi_\alpha = m_\alpha c_i^\alpha$;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_i^\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ij}^\alpha + \rho_\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha) = \rho_\alpha F_i^\alpha + P_i^\alpha, \quad (3-3)$$

onde:

$$P_i^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int m_\alpha (c_i^{\beta\alpha} - c_i^\alpha) f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\alpha\beta}; \quad \sum_{\alpha=1}^{\nu} P_i^\alpha = 0. \quad (3-4)$$

c- balanço de energia para a mistura, $\psi = \frac{1}{2} (m_\alpha c_\alpha^2 + I_\alpha w_\alpha^2)$;

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{3k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{\rho_\alpha v_\alpha^2}{2} \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[q_i^\alpha + h_i^\alpha + p_{ij}^\alpha v_j^\alpha + \left[\frac{3k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{\rho_\alpha v_\alpha^2}{2} \right] v_i^\alpha \right] \right\} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} F_i^\alpha \rho_\alpha v_i^\alpha. \quad (3-5)$$

d- balanço do tensor pressão parcial, $\psi_\alpha = m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha$;

$$\frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (p_{ijk}^\alpha + p_{ij}^\alpha v_k^\alpha) + p_{ik}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + p_{jk}^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_k} = P_{ij}^\alpha, \quad (3-6)$$

onde:

$$P_{ijk}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha C_k^\alpha f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha. \quad (3-7)$$

$$P_{ij}^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int m_{\alpha} (C_i'^{\alpha} C_j'^{\alpha} - C_i^{\alpha} C_j^{\alpha}) f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} . \quad (3-7)$$

e- balanço do fluxo de calor translacional parcial, $\psi_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{2} C_{\alpha}^2 C_i^{\alpha}$;

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_{ij}^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (q_{ij}^{\alpha} + q_i^{\alpha} v_j^{\alpha}) + p_{ijk}^{\alpha} \frac{\partial v_j^{\alpha}}{\partial x_k} + q_k^{\alpha} \frac{\partial v_i^{\alpha}}{\partial x_k} - \frac{p_{ij}^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \frac{\partial p_{ik}^{\alpha}}{\partial x_k} - \frac{p_{rr}^{\alpha}}{2\rho_{\alpha}} \frac{\partial p_{ij}^{\alpha}}{\partial x_j} = \\ = Q_i^{\alpha} - \frac{p_{ij}^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} p_j^{\alpha} - \frac{p_{rr}^{\alpha}}{2\rho_{\alpha}} p_i^{\alpha} , \end{aligned} \quad (3-8)$$

onde:

$$q_{ij}^{\alpha} = \int \frac{m_{\alpha}}{2} C_{\alpha}^2 C_i^{\alpha} C_j^{\alpha} f_{\alpha} dc^{\alpha} dw^{\alpha} , \quad (3-9)$$

$$Q_i^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \frac{m_{\alpha}}{2} (C_{\alpha}^{\prime 2} C_i'^{\alpha} - C_{\alpha}^2 C_i^{\alpha}) f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} .$$

f- balanço do fluxo de calor rotacional parcial, $\psi_{\alpha} = \frac{I_{\alpha}}{2} w_{\alpha}^2 C_i^{\alpha}$;

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_{ij}^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (h_{ij}^{\alpha} + h_i^{\alpha} v_j^{\alpha}) + h_j^{\alpha} \frac{\partial v_i^{\alpha}}{\partial x_j} + \frac{3}{2} \left(\frac{p_D^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} - \frac{k}{m_{\alpha}} T \right) \frac{\partial p_{ij}^{\alpha}}{\partial x_j} = \\ = H_i^{\alpha} - \frac{3}{2} \left(\frac{p_D^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} - \frac{k}{m_{\alpha}} T \right) p_i^{\alpha} , \end{aligned} \quad (3-10)$$

onde:

$$h_{ij}^{\alpha} = \int \frac{I_{\alpha}}{2} w_{\alpha}^2 C_i^{\alpha} C_j^{\alpha} f_{\alpha} dc^{\alpha} dw^{\alpha} , \quad (3-11)$$

$$H_i^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \frac{I_{\alpha}}{2} (w_{\alpha}^{\prime 2} C_i'^{\alpha} - w_{\alpha}^2 C_i^{\alpha}) f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} ,$$

com $p_D^{\alpha} = p^{\alpha} - \frac{k}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} T$, sendo a pressão dinâmica parcial, (2-29).

As novas quantidades que aparecem nas equações de balanço, p_{ijk}^{α} , q_{ij}^{α} e h_{ij}^{α} , no lado esquerdo das equações e P_i^{α} , p_{ij}^{α} , Q_i^{α} e H_i^{α} no lado direito tornam o sistema aberto, pois não fazem

parte dos campos básicos. Os momentos da função distribuição p_{ijk}^α , q_{ij}^α e h_{ij}^α e os termos de produção P_i^α , P_{ij}^α , Q_i^α e H_i^α serão denominados de termos constitutivos. A completeza do sistema de equações só será efetivada quando essas quantidades forem expressas em termos dos campos básicos. Para tanto, o conhecimento da função distribuição fora do equilíbrio (através dos campos básicos) é essencial.

III.3 - A EQUAÇÃO DE BALANÇO DA ENTROPIA PARA A MISTURA

A substituição da quantidade (veja [17] e [18]),

$$\psi_\alpha = -k \ln f_\alpha, \quad (3-12)$$

na equação de transporte (2-71), seguida da soma de todos os constituintes α resulta,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho\eta) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho\eta v_i + \phi_i) = & - \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \ln \frac{f'_\alpha f'_\beta}{f_\alpha f_\beta} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\alpha\beta} - \\ & - \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \int \ln \frac{f'_\alpha f'_{\alpha 1}}{f_\alpha f_{\alpha 1}} f_\alpha f_{\alpha 1} d\Gamma_{\alpha\alpha 1}, \quad (3-13) \end{aligned}$$

onde foram introduzidas as seguintes notações,

$$\rho\eta = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha \eta_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\nu} (-k) \int f_\alpha \ln f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha, \quad (3-14)$$

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} (-k) \int C_i^\alpha f_\alpha \ln f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha \eta_\alpha u_i^\alpha, \quad (3-15)$$

além da relação,

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \ln \frac{f'_{\alpha}}{f_{\alpha}} f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha > \beta}}^{\nu} \int \ln \frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} + \\ + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \int \ln \frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha_1}}{f_{\alpha} f_{\alpha_1}} f_{\alpha} f_{\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1} . \quad (3-16)$$

Agora se escolhermos $\psi_{\alpha} = 1$ na equação (2-70), encontramos a seguinte igualdade,

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \int \left[\frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} + c_i^{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial x_i} + F_i^{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial c_i} \right] dc^{\alpha} dw^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int (f_{\alpha}^{*} f_{\beta}^{*} - f_{\alpha} f_{\beta}) d\Gamma_{\alpha\beta} = 0 \quad (3-17)$$

que levando-se em consideração a (2-75) nos possibilita escrever,

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int f_{\alpha}^{*} f_{\beta}^{*} d\Gamma_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int f'_{\alpha} f'_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} . \quad (3-18)$$

As grandezas com e sem asteriscos referem-se à uma colisão binária de moléculas, cujas velocidades iniciais são denotadas por $c^{*\alpha}$, $w^{*\alpha}$, $c^{*\beta}$ e $w^{*\beta}$ e as velocidades finais por c^{α} , w^{α} , c^{β} e w^{β} , com a direção da linha que os centros dada por $k^{*\beta\alpha} = -k^{\beta\alpha}$, definido em (2-55). Se mudarmos os símbolos e adotarmos como velocidades iniciais c^{α} , w^{α} , c^{β} e w^{β} e velocidades finais c'^{α} , w'^{α} , c'^{β} e w'^{β} , com o vetor colisão expresso por $k'^{\beta\alpha} = -k^{\beta\alpha}$, encontramos a igualdade do lado direito de (3-18). Fazendo-se a separação entre as colisões com moléculas idênticas e diferentes como em (3-16), da primeira e terceira igualdades de (3-18) é obtido,

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^{\nu} \int f_{\alpha} f_{\beta} \left[\frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} - 1 \right] d\Gamma_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \int f_{\alpha} f_{\alpha_1} \left[\frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha_1}}{f_{\alpha} f_{\alpha_1}} - 1 \right] d\Gamma_{\alpha\alpha_1} = 0 . \quad (3-19)$$

Este último resultado nos permite reescrever a equação (3-13) da seguinte maneira,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\eta) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho\eta v_i + \phi_i) = - \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \left[\ln \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} \right) - \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} - 1 \right) \right] \cdot f_{\alpha} f_{\beta} d\Gamma_{\alpha\beta} - \frac{k}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \int \left[\ln \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha_1}}{f_{\alpha} f_{\alpha_1}} \right) - \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha_1}}{f_{\alpha} f_{\alpha_1}} - 1 \right) \right] f_{\alpha} f_{\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1} . \quad (3-20)$$

Uma análise das expressões entre colchetes em (3-20) revela a característica de serem necessariamente negativas ou nulas, portanto,

$$\left[\ln \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} \right) - \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\beta}}{f_{\alpha} f_{\beta}} - 1 \right) \right] \leq 0$$

e

$$\left[\ln \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha_1}}{f_{\alpha} f_{\alpha_1}} \right) - \left(\frac{f'_{\alpha} f'_{\alpha_1}}{f_{\alpha} f_{\alpha_1}} - 1 \right) \right] \leq 0 . \quad (3-21)$$

Com um valor positivo ou nulo para o lado direito de (3-20), devido o produto $f_{\alpha} f_{\beta}$ ser sempre positivo, concluímos que,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\eta) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho\eta v_i + \phi_i) \geq 0 . \quad (3-22)$$

A equação de balanço (3-22) pode ser identificada como a equação de balanço da densidade de entropia para a mistura, pois esta possui um termo de produção não negativo. Neste caso o termo $\rho\eta$, dado pela equação (3-14), passa a ser identificado como a densidade de entropia da mistura enquanto que ϕ_i , dado pela equação (3-15), como o fluxo de entropia da mistura.

III.3 - A FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO

Se a função distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$, for conhecida em função dos campos básicos, todos os termos constitutivos que aparecem nas equações de balanço podem ser calculados, tornando o sistema de equações de balanço determinado.

Podemos obter a função distribuição fora do equilíbrio através da maximização da densidade de entropia, $\rho\eta$, sujeita às contribuições dos $16\nu+1$ campos especificados em (3-1). Este problema é equivalente à maximização da densidade de entropia sem restrições, através do método dos multiplicadores de Lagrange, sendo o funcional formado por,

$$F = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \int \left\{ \left[-k \ln f_\alpha - \Lambda^\alpha m_\alpha - \Lambda_i^\alpha m_\alpha c_i^\alpha - \lambda \left(\frac{m_\alpha}{2} C_\alpha^2 + \frac{I_\alpha}{2} w_\alpha^2 \right) - \Lambda_{ij}^\alpha m_\alpha c_i^\alpha c_j^\alpha - \lambda_i^\alpha \frac{m_\alpha}{2} C_\alpha^2 C_i^\alpha - \tilde{\lambda}_i^\alpha \frac{I_\alpha}{2} w_\alpha^2 C_i^\alpha \right] \right\} f_\alpha dc^\alpha dw^\alpha. \quad (3-23)$$

onde Λ^α , Λ_i^α , λ , Λ_{ij}^α , λ_i^α e $\tilde{\lambda}_i^\alpha$, são os multiplicadores de Lagrange, independentes a função distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$. A maximização do funcional $F=F(f_\alpha, x, C^\alpha, w^\alpha, t)$, através da equação de Euler Lagrange,

$$\frac{\partial F}{\partial f_\alpha} = 0, \quad (3-24)$$

resulta na seguinte função distribuição fora do equilíbrio que maximiza a densidade de entropia.

$$f_\alpha = \exp \left\{ -\frac{m_\alpha}{k} \left[\frac{k}{m_\alpha} + \Lambda_\alpha + \Lambda_i^\alpha c_i^\alpha + \lambda \left(\frac{C_\alpha^2}{2} + \frac{I_\alpha}{m_\alpha} \frac{w_\alpha^2}{2} \right) + \Lambda_{ij}^\alpha c_i^\alpha c_j^\alpha + \lambda_i^\alpha \frac{C_\alpha^2}{2} C_i^\alpha + \tilde{\lambda}_i^\alpha \frac{I_\alpha}{m_\alpha} \frac{w_\alpha^2}{2} C_i^\alpha \right] \right\}. \quad (3-25)$$

Podemos separar a função distribuição (3-25) em duas parcelas. A primeira parcela corresponde a uma função distribuição em equilíbrio (função maxwelliana) enquanto a segunda, corresponde a função distribuição fora do equilíbrio (desvio da função maxwelliana). Como estamos interessados nos processos próximos ao equilíbrio, usamos a aproximação $e^{-x} \cong 1 - x$, na segunda parcela, desprezando-se com isso todos os termos não lineares. Introduzimos a velocidade da mistura como velocidade referencial por meio das relações (2-8) e (2-10), além do fluxo de difusão (2-11) e desprezamos todos os termos não lineares que no equilíbrio são nulos, possibilitando escrever a equação (3-25) por,

$$f_{\alpha} = \exp \left\{ -\frac{m_{\alpha}}{k} \left[\frac{k}{m_{\alpha}} + \Lambda_{\alpha} + \Lambda_i^{\alpha} v_i + \lambda_E \left(\frac{\xi_{\alpha}^2}{2} + \frac{I_{\alpha}}{2m_{\alpha}} w_{\alpha}^2 \right) \right] \right\} \cdot \left\{ 1 - \frac{m_{\alpha}}{k} \left[\Lambda_i^{\alpha} \xi_i^{\alpha} - \lambda_E^{\alpha} \xi_i^{\alpha} \frac{J_i^{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{\lambda_{NE}}{2} \left(\xi_{\alpha}^2 + \frac{I_{\alpha}}{m_{\alpha}} w_{\alpha}^2 \right) + \Lambda_{ij}^{\alpha} \xi_i^{\alpha} \xi_j^{\alpha} + \frac{\lambda_i^{\alpha}}{2} \xi_{\alpha}^2 \xi_i^{\alpha} + \frac{I_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \tilde{\lambda}_i^{\alpha} w_{\alpha}^2 \xi_i^{\alpha} \right] \right\}. \quad (3-26)$$

onde λ_E e λ_{NE} representam, respectivamente, a parte em equilíbrio e fora do equilíbrio de λ . Os multiplicadores de Lagrange se tornam determinados, quando identificamos a parcela em equilíbrio com a função maxwelliana e substituímos os $16\nu+1$ campos básicos, (3-1) na equação (3-26). Após algebrismos e considerando sempre a linearização da teoria, os multiplicadores de Lagrange são determinados:

$$\Lambda_{\alpha} = -\frac{k}{m_{\alpha}} \left\{ \ln \left[\frac{\rho_{\alpha}}{m_{\alpha}} \frac{(m_{\alpha} I_{\alpha})^{3/2}}{(2 \pi k T)^3} \right] + 1 \right\}. \quad (3-27)$$

$$\Lambda_i^{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{k \rho_{\alpha} T^2} (q_i^{\alpha} + h_i^{\alpha})$$

$$\lambda_E = -\frac{1}{T}$$

$$\lambda_{NE} = \frac{m_\alpha}{k \rho_\alpha T^2} p_D^\alpha$$

$$\Lambda_{ij}^\alpha = -\frac{m_\alpha}{k \rho_\alpha T^2} \left(-\frac{1}{2} p_{\langle ij \rangle}^\alpha + p_D^\alpha \delta_{ij} \right)$$

(3-27)

$$\lambda_i^\alpha = -\frac{2}{5} \frac{m_\alpha^2}{k^2 \rho_\alpha T^3} q_i^\alpha$$

$$\tilde{\lambda}_i^\alpha = -\frac{2}{3} \frac{m_\alpha^2}{k^2 \rho_\alpha T^3} h_i^\alpha$$

Substituindo-se (3-27) na equação (3-26), obtemos a função distribuição $f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t)$, em termos dos campos básicos (3-1), como desejado ou seja,

$$\begin{aligned} f_\alpha(x, c^\alpha, w^\alpha, t) = & \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \frac{(m_\alpha I_\alpha)^{3/2}}{(2\pi k T)^3} e^{\left[\frac{-m_\alpha}{2kT} \left(\xi_\alpha + \frac{I_\alpha}{m_\alpha} w_\alpha^2 \right) \right]} \cdot \left\{ 1 + \frac{m_\alpha}{k \rho_\alpha T} J_i^\alpha \xi_i^\alpha + \right. \\ & + \frac{1}{2\rho_\alpha} \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \left[p_{\langle ij \rangle}^\alpha \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha + p_D^\alpha \left(\xi_\alpha^2 - \frac{I_\alpha}{m_\alpha} w_\alpha^2 \right) + 2q_i^\alpha \xi_i^\alpha \left(\frac{m_\alpha}{5kT} \xi_\alpha^2 - 1 \right) + \right. \\ & \left. \left. + 2h_i^\alpha \xi_i^\alpha \left(\frac{I_\alpha}{3kT} w_\alpha^2 - 1 \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3-28)$$

As quantidades ξ_i^α , J_i^α , $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$ e p_D^α , que aparecem na expressão acima, são dadas em termos dos campos básicos, através das respectivas relações, (2-8), (2-11), (2-29) e (2-31).

Com a função distribuição determinada, é possível agora calcularmos os termos constitutivos que aparecem nas equações de balanço.

III.5 - OS MOMENTOS DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO E OS TERMOS DE PRODUÇÃO

Procedemos a substituição da função distribuição (3-28), nas equações dos momentos da função distribuição, p_{ijk}^{α} , q_{ij}^{α} e h_{ij}^{α} , respectivamente definidos em (3-7)₁, (3-9)₁ e (3-11)₁, podemos calculá-los, utilizando-se de (2-8), (2-10), (2-11) e das fórmulas de integrais, (A-1) e (A-2) do apêndice A. Com a eliminação dos termos não lineares, os momentos da função distribuição são expressos por,

$$\begin{aligned}
 p_{ijk}^{\alpha} &= \frac{2}{5} (q_i^{\alpha} \delta_{jk} + q_j^{\alpha} \delta_{ik} + q_k^{\alpha} \delta_{ij}) . \\
 q_{ij}^{\alpha} &= \frac{7}{2} \frac{kT}{m_{\alpha}} p_{\langle ij \rangle}^{\alpha} + \left[\frac{5}{2} \left(\frac{kT}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha} + 5 \frac{kT}{m_{\alpha}} p_D^{\alpha} \right] \delta_{ij} . \\
 h_{ij}^{\alpha} &= -\frac{3}{2} \frac{kT}{m_{\alpha}} p_{\langle ij \rangle}^{\alpha} + \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha} \delta_{ij} .
 \end{aligned}
 \tag{3-29}$$

Deve-se notar que os termos calculados acima, estão todos em função dos campos básicos ou através de relações com os mesmos.

O cálculo dos termos de produção, P_i^{α} , P_{ij}^{α} , Q_i^{α} e H_i^{α} , definidos em (3-4), (3-7)₂, (3-9)₂ e (3-11)₂ respectivamente, é muito extenso. Inicialmente, as velocidades " ' " ou seja, as velocidades após a colisão devem ser substituídas pelas relações (2-54) dadas em termos das velocidades antes da colisão. As relações (2-8), (2-10) e (2-11) são introduzidas e uma mudança nas variáveis de integração deve ser realizada. Tanto as velocidades peculiares lineares parciais, quanto as velocidades angulares das moléculas α e β devem ser expressas, por ocasião da colisão, através da velocidade do centro de massa $G^{\beta\alpha}$, da velocidade relativa linear $g^{\beta\alpha}$, da velocidade angular em relação ao centro de

massa da molécula " $Z^{\beta\alpha}$ " e da velocidade relativa angular " $z^{\beta\alpha}$ ", todas dadas pelas seguintes relações:

$$\begin{aligned}\vec{\xi}^{\alpha} &= \vec{G}^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \vec{g}^{\beta\alpha} \\ \vec{\xi}^{\beta} &= \vec{G}^{\beta\alpha} + \frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\beta}} \vec{g}^{\beta\alpha} \\ \vec{w}^{\alpha} &= \vec{Z}^{\beta\alpha} - \frac{I_{\alpha\beta}}{I_{\alpha}} \vec{z}^{\beta\alpha} \\ \vec{w}^{\beta} &= \vec{Z}^{\beta\alpha} + \frac{I_{\alpha\beta}}{I_{\beta}} \vec{z}^{\beta\alpha}\end{aligned}\tag{3-30}$$

As velocidades antes da colisão que aparecem agora nos termos de produção devem ser substituídas pelas relações (3-30), formando um conjunto de termos a serem posteriormente multiplicados pelo produto das funções distribuição $f_{\alpha} f_{\beta}$. Como os novos elementos de integração são dados por,

$$dk^{\beta\alpha} dc^{\beta} dw^{\beta} dc^{\alpha} dw^{\alpha} = dk^{\beta\alpha} dG^{\beta\alpha} dg^{\beta\alpha} dZ^{\beta\alpha} dz^{\beta\alpha}, \tag{3-31}$$

devemos efetuar cinco séries de integrações representadas ao todo por quatorze símbolos de integrais. O cálculo do termo de produção P_i^{α} está esquematizado no apêndice A. A seguir apresentamos apenas as expressões finais obtidas para os termos de produção:

$$\begin{aligned}P_i^{\alpha} &= \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{8}{15} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^2 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \frac{m_{\alpha}}{kT} \cdot \\ &\cdot \left[\frac{5kT}{m_{\alpha\gamma}} j_i^{\beta} + q_i^{\beta} \right];\end{aligned}\tag{3-32}$$

$$P_{ij}^{\alpha} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{16}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^2 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \left\{ \left[\frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{(13K_{\alpha\gamma}+6)}{10(1+K_{\alpha\gamma})^2} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] P_{<ij>}^{\beta} + \left[\frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{K_{\alpha\gamma}}{(1+K_{\alpha\gamma})^2} \left(\frac{K_{\alpha\gamma}}{K_{\beta}} + 1 \right) (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] P_D^{\beta} \delta_{ij} \right\} ;$$

$$Q_i^{\alpha} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{4}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^3 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \left\{ \left[5 \frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} + 6 \right] \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} \cdot (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \frac{kT}{m_{\alpha\gamma}} J_i^{\beta} + \left\{ \left[\left(\frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} + 6 \frac{m_{\beta}^2}{m_{\gamma}^2} + \frac{18}{5} \right) \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} - \frac{8}{5} \frac{(3K_{\alpha\gamma}-1)}{(1+K_{\alpha\gamma})^3} K_{\alpha\gamma} \right] (\delta_{\alpha\gamma} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{4}{5} \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} \frac{(17K_{\alpha\gamma}+4)}{(1+K_{\alpha\gamma})^2} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right\} q_i^{\beta} + \frac{4}{3} \frac{K_{\alpha\gamma}^2}{K_{\beta}(1+K_{\alpha\gamma})^2} \left[2 \frac{(3K_{\alpha\gamma}-1)}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) + 5 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] h_i^{\beta} \right\} ;$$

(3-32)

$$H_i^{\alpha} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{4}{5} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^3 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \left\{ 5 \left[\frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} + 1 \right] \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} \cdot (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \frac{kT}{m_{\alpha\gamma}} J_i^{\beta} + \left\{ \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha\gamma}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) + \frac{4}{3} \frac{K_{\alpha\gamma}^2}{K_{\alpha}(1+K_{\alpha\gamma})^2} \cdot \left[2 \frac{(3K_{\alpha\gamma}-1)}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) + 5 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] \right\} q_i^{\beta} + \frac{10}{3} \left\{ \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha\gamma}} \cdot \left[- \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha\gamma}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} + 2 \frac{K_{\alpha\gamma}}{K_{\alpha}(1+K_{\alpha\gamma})} \left[2 \frac{K_{\alpha\gamma}}{(1+K_{\alpha\gamma})} - \frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} \right] \right] \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \frac{K_{\alpha\gamma}^2}{K_{\alpha}K_{\gamma}(1+K_{\alpha\gamma})^2} \left[8 \frac{K_{\alpha\gamma}}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) + 3 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] \right\} h_i^{\beta} \right\} .$$

Todos os termos de produção estão expressos em função dos campos

básicos, sendo o fluxo de difusão dado por (2-11). Deve-se salientar a existência de apenas $\nu-1$ fluxos de difusão independentes entre si conforme a relação (2-12).

Assim estamos com a teoria de $16\nu + 1$ campos, totalmente determinada para uma mistura de ν gases poliatômicos rarefeitos.

III.6 - EQUAÇÕES DE CAMPO

A substituição dos termos constitutivos calculados acima, (3-29) e (3-32) nas respectivas equações de balanço, (3-3), (3-6), (3-8) e (3-10), fornecem o seguinte sistema de equações para os campos básicos ρ_α , $\rho_\alpha v_i^\alpha$, T , $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$, p_α^α , q_i^α e h_i^α .

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_\alpha v_i^\alpha) = 0 .$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_i^\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ij}^\alpha + \rho_\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha) = \rho_\alpha F_i^\alpha + P_i^\alpha .$$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{3k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{\rho_\alpha v_\alpha^2}{2} \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[q_i^\alpha + h_i^\alpha + p_{ij}^\alpha v_j^\alpha + \left(\frac{3k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{\rho_\alpha v_\alpha^2}{2} \right) v_i^\alpha \right] \right\} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} F_i^\alpha \rho_\alpha v_i^\alpha .$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial t} + v_k^\alpha \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{5}{3} p_{\langle ij \rangle}^\alpha \frac{\partial v_k^\alpha}{\partial x_k} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{\langle i}^\alpha}{\partial x_j} + p_{\langle ik \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{\langle j}^\alpha}{\partial x_k} + \\ + p_{\langle jk \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_k} - \frac{2}{3} p_{\langle kr \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{\langle r}^\alpha}{\partial x_k} \delta_{ij} + p_{\langle ik \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{\langle j}^\alpha}{\partial x_k} + p_{\langle jk \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_k} + \\ + 2 p_{\langle i}^\alpha \frac{\partial v_{\langle j}^\alpha}{\partial x_k} = P_{\langle ij \rangle}^\alpha . \end{aligned} \quad (3-33)$$

$$\begin{aligned}
& \Rightarrow \frac{\partial p^\alpha}{\partial t} + v_i^\alpha \frac{\partial p^\alpha}{\partial x_i} + \frac{5}{3} p^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_i} + \frac{2}{3} p_{\langle ij \rangle}^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} = \frac{1}{3} P_{rr}^\alpha . \\
& \Rightarrow \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + v_j^\alpha \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{7}{5} q_i^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_j} + \frac{7}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{2}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} + \\
& + \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} p_D^\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} \frac{p_D^\alpha T}{\rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x_i} - \frac{5}{2} \frac{p_D^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 \rho_\alpha T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \\
& - \frac{p_{\langle ik \rangle}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} \frac{p_D^\alpha T}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_j} + \frac{7}{2} p_{\langle ij \rangle}^\alpha \frac{k}{m_\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_j} + \\
& + \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_j} = Q_i^\alpha - \left[\frac{p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{5}{2} \left(\frac{p_D^\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{k}{m_\alpha} T \right) \delta_{ij} \right] P_i^\alpha . \quad (3-33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Rightarrow \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial t} + v_j^\alpha \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial x_j} + h_i^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_j} + h_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{3}{2} \frac{p_D^\alpha}{\rho_\alpha} \left(\frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_j} + \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} + \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x_i} + \right. \\
& + \left. \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} \left(p_{\langle ij \rangle}^\alpha + \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \delta_{ij} \right) \frac{\partial T}{\partial x_j} - \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} = \\
& = H_i^\alpha + \frac{3}{2} \left(\frac{p_D^\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{k}{m_\alpha} T \right) P_i^\alpha .
\end{aligned}$$

As equações (3-33)₄ e (3-33)₅, representam juntas, a equação do tensor pressão parcial (3-6) separada nas parcelas correspondentes ao deviante do tensor pressão e ao traço. O símbolo de colchetes que aparece no subíndice de (3-33)₄, representa a parte anti-simétrica do tensor em questão, isto é,

$$\frac{\partial v_{[ij]}^\alpha}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_i} \right) . \quad (3-34)$$

III.7 - EQUAÇÕES DE CAMPO LINEARIZADAS

Como todas as equações constitutivas calculadas acima são linearizados, devemos linearizar do mesmo modo as $16\nu+1$ equações de balanço do sistema. Desprezando-se então o produto de campos básicos, que no estado de equilíbrio são nulos ou seja, produtos de $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$, p_D^α , q_i^α , h_i^α , assim como o produto de suas derivadas e dos gradientes $\partial \rho_\alpha / \partial x_i$, $\partial v_i^\alpha / \partial x_i$ e $\partial T / \partial x_i$, encontramos o seguinte sistema de equações linearizadas para os $16\nu + 1$ campos básicos: ρ_α , $\rho_\alpha v_i^\alpha$, T , $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$, p_D^α , q_i^α e h_i^α .

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_\alpha v_i^\alpha) = 0.$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \rho_\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_j} + \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x_i} + \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} - \rho_\alpha F_i^\alpha = \\ = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta}^* J_i^\beta + (\pi/k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta}^* q_i^\beta. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(3 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(q_i^\alpha + h_i^\alpha + 3 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T v_i^\alpha \right) \right\} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} F_i^\alpha \rho_\alpha v_i^\alpha$$

$$\Rightarrow \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{\langle i}}{\partial x_j} + 2 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_j} = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} M_{\alpha\beta} p_{\langle ij \rangle}^\beta.$$

(3-35)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial t} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} 3 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \left[2 \delta_{\alpha\gamma} - \left(\sum_{\tau=1}^{\nu} \frac{\rho_\tau}{m_\tau} \right)^{-1} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \right] \frac{\partial v_i^\gamma}{\partial x_i} - \\ - \frac{1}{3} \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\sum_{\tau=1}^{\nu} \frac{\rho_\tau}{m_\tau} \right)^{-1} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^\gamma + h_i^\gamma) + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_i} = \frac{1}{3} (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} N_{\alpha\beta} p_D^\beta. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Rightarrow \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 \rho_\alpha T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_{\langle i j \rangle}^\alpha}{\partial x_j} + \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} = \\
& = \frac{5}{2} [\pi(kT)^3]^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} U_{\alpha\beta} J_i^\beta + \frac{5}{2} (\pi kT)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (R_{\alpha\beta} q_i^\beta + E_{\alpha\beta} h_i^\beta) .
\end{aligned}
\tag{3-35}$$

$$\begin{aligned}
& \Rightarrow \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial t} + \frac{3}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 \rho_\alpha T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_D}{\partial x_i} = \\
& = \frac{3}{2} (\pi kT)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (S_{\alpha\beta} q_i^\beta + F_{\alpha\beta} h_i^\beta) .
\end{aligned}$$

No lado direito das equações linearizadas acima, explicitamos os campos básicos e expressamos os seus coeficientes na forma de matrizes:

$$A_{\alpha\beta}^* = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{3} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \frac{m_{\alpha\gamma}}{m_\alpha} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} \left[(\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{\rho_\beta}{\rho_\nu} (\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\alpha\nu}) \right]$$

$$B_{\alpha\beta}^* = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{15} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \frac{m_{\alpha\gamma}^2}{m_\alpha} \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) .$$

$$\begin{aligned}
M_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{15} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_\alpha} \right)^2 \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left[10 \frac{m_\beta}{m_\gamma} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \right. \\
\left. - \frac{(13K_{\alpha\gamma}+6)}{(1+K_{\alpha\gamma})^2} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} 16 a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_\alpha} \right)^2 \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} \left[\frac{m_\beta}{m_\gamma} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \right. \\
\left. - \frac{K_{\alpha\gamma}}{(1+K_{\alpha\gamma})^2} \left(\frac{K_{\alpha\gamma}}{K_\beta} + 1 \right) (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] .
\end{aligned}$$

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{15} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \frac{m_{\alpha\gamma}^2}{m_{\alpha}^3} \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} \left[(\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - \frac{\rho_{\beta}}{\rho_{\gamma}} (\delta_{\gamma\nu} - \delta_{\alpha\nu}) \right]$$

$$R_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{8}{75} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^3 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \left\{ \left[\left(30 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}^2} + 13 \right) \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} - \right. \right. \\ \left. \left. - 8 \frac{(3K_{\alpha\beta}-1)K_{\alpha\beta}}{(1+K_{\alpha\gamma})^3} \right] (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - 4 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} \frac{(17K_{\alpha\gamma}+4)}{(1+K_{\alpha\gamma})^2} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right\} .$$

$$E_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{32}{45} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^3 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \frac{K_{\alpha\gamma}^2}{K_{\beta}(1+K_{\alpha\gamma})^2} \left[2 \frac{(3K_{\alpha\gamma}-1)}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \right. \\ \left. + 5 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] .$$

(3-36)

$$S_{\alpha\beta} = \frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} E_{\alpha\beta} .$$

$$F_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{16}{9} a_{\alpha\gamma}^2 \left(\frac{2}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{\alpha}} \right)^3 \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\beta}} \left\{ \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha\gamma}} \left[- \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha\gamma}} \frac{(1+2K_{\alpha\gamma})}{(1+K_{\alpha\gamma})} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \frac{K_{\alpha\gamma}}{K_{\alpha}(1+K_{\alpha\gamma})} \left(2 \frac{K_{\alpha\gamma}}{(1+K_{\alpha\gamma})} - \frac{m_{\alpha}}{m_{\gamma}} \right) \right] \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \frac{K_{\alpha\gamma}^2}{K_{\alpha}K_{\beta}(1+K_{\alpha\gamma})^2} \right. \\ \left. \cdot \left[8 \frac{K_{\alpha\gamma}}{(1+K_{\alpha\gamma})} (\delta_{\gamma\beta} - \delta_{\alpha\beta}) + 3 \frac{m_{\beta}}{m_{\gamma}} (\delta_{\gamma\beta} + \delta_{\alpha\beta}) \right] \right\} .$$

Estando as equações de balanço dessa teoria de $16\nu + 1$ campos totalmente determinada, passamos agora à estudar as teorias com $4\nu + 1$ e $\nu + 4$ campos básicos utilizando-se para tanto da presente teoria.

IV - TEORIAS CINÉTICAS COM $4\nu + 1$ E $\nu + 4$ CAMPOS BÁSICOS

IV.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo iremos reduzir o número de campos básicos e desenvolver duas teorias com $4\nu + 1$ e $\nu + 4$ campos. Na teoria fenomenológica denominamos de teoria termodinâmica racional [10] à uma teoria com $4\nu+1$ campos, do mesmo modo que para $\nu + 4$ campos chamamos de teoria termodinâmica linear irreversível [11]. Para o caso de $16\nu + 1$ campos básicos a teoria fenomenológica é denominada de teoria termodinâmica estendida de misturas [12].

Na formação das equações de balanço para os novos campos básicos, utilizamos as mesmas equações do caso anterior, tornando as demais como equações que determinam os termos constitutivos. Encontramos então as leis generalizadas de Navier-Stokes, Fourier e Fick empregando para isso um método iterativo.

IV.2 - TEORIA DE $4\nu + 1$ CAMPOS BÁSICOS

Um estado macroscópico da mistura pode ser caracterizado por $4\nu + 1$ campos básicos escalares de:

ρ_α - densidade de massa parcial.

(4-1)

v_i^α - velocidade parcial.

(4.1)

T - temperatura da mistura.

As equações de balanço para os campos básicos, (4-1), são obtidas das equações, (3-2), (3-3) e (3-5), considerando-se as relações (2-10), (2-11) e (2-12). Com isso podemos escrever:

a- balanço de massa parcial;

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_\alpha v_i^\alpha) = 0.$$

b- balanço de momento linear parcial;

(4-2)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_i^\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ij}^\alpha + \rho_\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha) = \rho_\alpha F_i^\alpha + p_i^\alpha.$$

c- balanço de energia interna;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^* + \rho \varepsilon v_i) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} F_i^\alpha J_i^\alpha$$

onde foram definidos:

$$\rho \varepsilon = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[3 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{1}{2} \rho_\alpha u_\alpha^2 \right] \Rightarrow \text{densidade de energia interna. (4-3)}$$

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[p_{ij}^\alpha + \frac{1}{\rho_\alpha} u_i^\alpha u_j^\alpha \right] \Rightarrow \text{tensor pressão. (4-4)}$$

$$q_i^* = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[q_i^\alpha + h_i^\alpha + \left[3 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T + \frac{1}{2} \rho_\alpha u_\alpha^2 \right] u_i^\alpha + p_{ij}^\alpha u_j^\alpha \right] \Rightarrow \text{fluxo de calor. (4-5)}$$

A equação de balanço da energia interna (4-2)₉, não é necessariamente nula, pois os potenciais das forças de difusão que aparecem em seu lado direito. O tensor pressão parcial p_{ij}^α , o fluxo de calor translacional parcial q_i^α , e o fluxo de calor rotacional parcial h_i^α , são agora termos constitutivos, que precisam ser expressos através dos campos ρ_α , v_i^α e T .

Usando as equações (3-35)₄ à (3-35)₇, em suas formas linearizadas, reescrevemos;

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p_{\langle ij \rangle}^\alpha + 2 \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_{j \rangle}} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{\langle i}^\alpha}{\partial x_{j \rangle}} = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} M_{\alpha\beta} p_{\langle ij \rangle}^\alpha .$$

$$\Rightarrow \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial t} + \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{1}{3} \frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \left[2 \delta_{\alpha\gamma} - \left(\sum_{\tau=1}^{\nu} \frac{\rho_\tau}{m_\tau} \right)^{-1} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \right] \frac{\partial v_i^\gamma}{\partial x_i} -$$

$$- \frac{1}{3} \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\sum_{\tau=1}^{\nu} \frac{\rho_\tau}{m_\tau} \right) \sum \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^\gamma + h_i^\gamma) + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_i} = \frac{1}{3} (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} N_{\alpha\beta} p_D^\beta .$$

(4-6)

$$\Rightarrow \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 \rho_\alpha T \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_j} + \frac{5}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} =$$

$$= \frac{5}{2} [\pi (k T)^3]^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} U_{\alpha\beta} J_i^\beta + \frac{5}{2} (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (R_{\alpha\beta} q_i^\beta + E_{\alpha\beta} h_i^\beta) .$$

$$\Rightarrow \frac{\partial h_i^\alpha}{\partial t} + \frac{3}{2} \left(\frac{k}{m_\alpha} \right)^2 \rho_\alpha T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \frac{k}{m_\alpha} T \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} =$$

$$= -\frac{3}{2} (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} (S_{\alpha\beta} q_i^\beta + F_{\alpha\beta} h_i^\beta) .$$

O objetivo é determinar os termos constitutivos $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$, p_D^α , q_i^α e h_i^α , para o qual usamos um método iterativo, análogo ao

procedimento de iteração maxwelliana [06]. Inserimos, como primeiro passo iterativo, os valores em equilíbrio dos termos constitutivos ou seja, $p_{\langle ij \rangle}^{\alpha(0)} = 0$, $p_D^{\alpha(0)} = 0$, $q_i^{\alpha(0)} = 0$ e $h_i^{\alpha(0)} = 0$, no lado esquerdo das equações (4-6) e obtemos os valores de primeira iteração, $p_{\langle ij \rangle}^{\alpha(1)}$, $p_D^{\alpha(1)}$, $q_i^{\alpha(1)}$ e $h_i^{\alpha(1)}$, no lado direito. As equações linearizadas assim iteradas são:

$$\Rightarrow 2 \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_{j \rangle}} = \sum_{\beta=1}^{\nu} M_{\alpha\beta} p_{\langle ij \rangle}^{\beta(1)} .$$

$$\Rightarrow \sum_{\gamma=1}^{\nu} \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left[2 \delta_{\alpha\gamma} - \left(\sum_{\tau=1}^{\nu} \frac{\rho_\tau}{m_\tau} \right)^{-1} \frac{\rho_\gamma}{m_\gamma} \right] \frac{\partial v_i^\gamma}{\partial x_i} = \sum_{\beta=1}^{\nu} N_{\alpha\beta} p_D^{\beta(1)} .$$

$$\Rightarrow \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{k}{m_\alpha^2} \rho_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} = (kT) \sum_{\beta=1}^{\nu} U_{\alpha\beta} J_i^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu} (R_{\alpha\beta} q_i^{\beta(1)} + E_{\alpha\beta} h_i^{\beta(1)}) . \quad (4-7)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{k}{m_\alpha^2} \rho_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_{\beta=1}^{\nu} (S_{\alpha\beta} q_i^{\beta(1)} + F_{\alpha\beta} h_i^{\beta(1)}) .$$

Resolvendo este sistema para os termos constitutivos obtemos,

$$p_{\langle ij \rangle}^{\alpha(1)} = - 2 \sum_{\beta=1}^{\nu} \mu_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{\langle i}^\beta}{\partial x_{j \rangle}} ,$$

$$p_D^{\alpha(1)} = - \sum_{\beta=1}^{\nu} \eta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_i^\beta}{\partial x_i} ,$$

$$q_i^{\alpha(1)} = - \lambda_\alpha^T \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} D_{\alpha\beta}^T J_i^\beta$$

(4-8)

e

$$h_i^{\alpha(1)} = - \lambda_{\alpha}^R \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} D_{\alpha\beta}^R J_i^{\beta} . \quad (4-8)$$

As equações (4-8)_{1e2}, representam as leis generalizadas de Navier-Stokes, enquanto as (4-8)_{3e4}, representam a generalização da lei de Fourier. Os seus coeficientes são definidos por:

a- $\mu_{\alpha\beta} \Rightarrow$ coeficiente de viscosidade cizalhante,

$$\mu_{\alpha\beta} = - \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} (M^{-1})_{\alpha\beta} \frac{\rho_{\beta}}{m_{\beta}} . \quad (4-9)_1$$

b- $\eta_{\alpha\beta} \Rightarrow$ coeficiente de viscosidade volumétrica,

$$\eta_{\alpha\beta} = - \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{\gamma=1}^{\nu} (N^{-1})_{\alpha\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}} \left[\delta_{\gamma\beta} - \left(\sum_{\tau=1}^{\nu} \frac{\rho_{\tau}}{m_{\tau}} \right)^{-1} \frac{\rho_{\beta}}{m_{\beta}} \right] . \quad (4-9)_2$$

c- λ_{α}^T e $\lambda_{\alpha}^R \Rightarrow$ coeficientes de condutividade térmica devido à translação e à rotação respectivamente,

$$\lambda_{\alpha}^T = - k \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} (E^{-1}R - F^{-1}S)_{\alpha\beta}^{-1} (E^{-1} - F^{-1})_{\beta\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}^2} \quad (4-10)$$

e

$$\lambda_{\alpha}^R = - k \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} (R^{-1}E - S^{-1}F)_{\alpha\beta}^{-1} (R^{-1} - S^{-1})_{\beta\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{m_{\gamma}^2} .$$

d- $D_{\alpha\beta}^T$ e $D_{\alpha\beta}^R \Rightarrow$ coeficientes de difusão térmica devido aos fluxos translacionais e rotacionais respectivamente,

$$D_{\alpha\beta}^T = (kT) \sum_{\gamma=1}^{\nu} (E^{-1}R - F^{-1}S)_{\alpha\gamma}^{-1} (R^{-1}U)_{\gamma\beta} \quad (4-11)_1$$

e

$$D_{\alpha\beta}^R = (kT) \sum_{\gamma=1}^{\nu} (R^{-1}E - S^{-1}F)_{\alpha\gamma}^{-1} (R^{-1}U)_{\gamma\beta} . \quad (4-11)_2$$

Podemos agora, encontrar as expressões lineares sob primeira iteração para a pressão, $p_{ij}^{(1)}$ e o fluxo de calor $q_i^{*(1)}$, da mistura como um todo, a partir das definições (4-4) e (4-5), e das relações (2-31) e (4-8), resultando:

$$p_{ij} = - 2 \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \mu_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{ij}^{\beta}}{\partial x_j} + \left[\sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{k}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} T - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \eta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_i^{\beta}}{\partial x_i} \right] \delta_{ij}$$

e

(4-12)

$$q_i^* = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} (\lambda_{\alpha}^T + \lambda_{\alpha}^R) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[4kT \left(\frac{1}{m_{\alpha}} - \frac{1}{m_{\nu}} \right) \delta_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}^T - D_{\alpha\beta}^R \right] j_i^{\beta}.$$

Encontramos assim todos os termos constitutivos para a teoria de $4\nu + 1$ campos básicos, o que a torna determinada.

VI.3 - TEORIA DE $\nu + 4$ CAMPOS BÁSICOS

Caracterizamos também um estado macroscópico para uma mistura de ν gases constituintes através de $\nu + 4$ campos escalares básicos de:

$\rho_{\alpha} \rightarrow$ densidade parcial.

$v_i \rightarrow$ velocidade da mistura. (4-13)

$T \rightarrow$ temperatura da mistura.

A partir das equações (4-2), onde substituímos apropriadamente as relações (2-10), com (2-11), (2-12) e (4-4), as equações de balanço para os $\nu + 4$ campos básicos, são dadas por:

a- balanço de massa;

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (J_i^\alpha + \rho_\alpha v_i) = 0.$$

b- balanço de momento linear;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ij} + \rho v_i v_j) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha F_i^\alpha. \quad (4-14)$$

c- balanço de energia;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^* + \rho \varepsilon v_i) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} F_i^\alpha J_i^\alpha.$$

Os termos constitutivos que surgem nesta teoria são o tensor pressão p_{ij} , o fluxo de calor q_i^* e o fluxo de difusão J_i^α . As equações para a determinação dos termos constitutivos dessa teoria são formadas pelas equações (4-6), além das $\nu - 1$ equações de (4-2)₂. Pela substituição de (2-10), (2-11) e (2-12) em (4-2)₂ e pela subtração da α -ésima equação (4-2)₂ da ν -ésima equação resultam as seguintes $\nu - 1$ equações para a determinação de J_i^α com $(\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1)$,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{J_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_i^\nu}{\rho_\nu} \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_{ij}^\nu}{\partial x_j} + \frac{J_j^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{J_i^\alpha}{\rho_\alpha} \right) - \frac{J_j^\nu}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{J_i^\nu}{\rho_\alpha} \right) + \\ & + \left(\frac{J_j^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_j^\nu}{\rho_\nu} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{J_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_i^\nu}{\rho_\nu} \right) = F_i^\alpha - F_i^\nu + \frac{p_{ij}^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{p_{ij}^\nu}{\rho_\nu}. \end{aligned} \quad (4-15)$$

Da mesma forma que em (3-38), procedemos a linearização da equação (4-15) e introduzindo a definição (2-31), obtemos,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{J_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_i^\nu}{\rho_\nu} \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\nu} \rho_\nu T \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} - \\ & - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_D^\nu}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{<ij>}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_{<ij>}^\nu}{\partial x_j} - (F_i^\alpha - F_i^\nu) = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta} J_i^\beta + \\ & + (\pi/kT)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta} q_i^\beta ; \text{ com } (\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1). \end{aligned} \quad (4-16)$$

onde, $A_{\alpha\beta}$ e $B_{\alpha\beta}$ são matrizes $(\nu-1) \times (\nu-1)$ e $(\nu-1) \times (\nu)$, respectivamente dados por:

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta} = & \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\varepsilon=1}^{\nu} \frac{8}{3} a_{\gamma\varepsilon}^2 \left(\frac{2}{m_{\gamma\varepsilon}} \right)^{1/2} \frac{m_{\gamma\varepsilon}}{m_\gamma m_\varepsilon} \frac{\rho_\varepsilon}{\rho_\beta} \frac{(1+2K_{\gamma\varepsilon})}{(1+K_{\gamma\varepsilon})} \left[(\delta_{\varepsilon\beta} - \delta_{\gamma\beta}) - \right. \\ & \left. - \frac{\rho_\beta}{\rho_\nu} (\delta_{\varepsilon\nu} - \delta_{\gamma\nu}) \right] (\delta_{\alpha\gamma} - \delta_{\gamma\beta}) . \end{aligned} \quad (4-17)$$

$$B_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\varepsilon=1}^{\nu} \frac{8}{15} a_{\gamma\varepsilon}^2 \left(\frac{2}{m_{\gamma\varepsilon}} \right)^{1/2} \frac{m_{\gamma\varepsilon}^2}{m_\gamma m_\varepsilon} \frac{\rho_\varepsilon}{\rho_\beta} \frac{(1+2K_{\gamma\varepsilon})}{(1+K_{\gamma\varepsilon})} (\delta_{\varepsilon\beta} - \delta_{\gamma\beta}) (\delta_{\alpha\gamma} - \delta_{\nu\gamma}) .$$

Através de (3-36) as matrizes (4-17) podem ser representadas da seguinte maneira:

$$A_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{A_{\gamma\beta}^*}{\rho_\gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - \delta_{\gamma\nu}) . \quad (4-17)$$

e

$$B_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{B_{\gamma\beta}^*}{\rho_\gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - \delta_{\gamma\nu}) .$$

Usando o mesmo método iterativo empregado em (4-7) fazemos

$p_{\langle ij \rangle}^{\alpha(0)} = 0$, $p_D^{\alpha(0)} = 0$ e $J_i^{\alpha(0)} = 0$, nos termos do lado esquerdo, permanecendo no lado direito os termos constitutivos sob primeira iteração ou seja,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\nu} \rho_\nu T \right) - (F_i^\alpha - F_i^\nu) = \\ & = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta} J_i^{\beta(1)} + (\pi/kT)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta} q_i^{\beta(1)} ; (\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1) \end{aligned} \quad (4-18)$$

Cada constituinte α da mistura possui uma característica natural de difusividade que pode ser melhor representada pelo potencial químico μ_α . Assim como a temperatura tem a propriedade de ser contínua em paredes diatérmicas, o potencial químico tem a propriedade de ser contínuo ao longo de uma parede semi-permeável. Portanto a sua introdução na equação para o fluxo de difusão (4-18) torna-se conveniente.

A equação que define o potencial químico é dada por,

$$\mu_\alpha = \varepsilon_\alpha - T \eta_\alpha + \frac{k}{m_\alpha} T = \left[4 \frac{k}{m_\alpha} - \eta_\alpha \right] T, \quad (4-19)$$

onde η_α é a entropia específica do constituinte α . Usando a equação de Gibbs,

$$d\eta_\alpha = \frac{1}{T} \left[d\varepsilon_\alpha - \frac{kT}{m_\alpha \rho_\alpha} d\rho_\alpha \right],$$

é possível determinar as seguintes relações;

$$\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \rho_\alpha}, \quad (4-21)$$

$$\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} + \eta_\alpha \quad (4-21)$$

ou então,

$$\frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_i} + \left(4 \frac{k}{m_\alpha} - \frac{\mu_\alpha}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (4-22)$$

A substituição da relação (4-22) em (4-18), com alguns rearranjos, nos possibilita escrever:

$$\begin{aligned} T \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{\mu_\beta - \mu_\alpha}{T} \right) - \left(\frac{F_i^\alpha - F_i^\nu}{T} \right) \right] - 4 k T^2 \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{m_\nu} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) = \\ = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta} J_i^{\beta(1)} + (\pi/kT)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta} q_i^{\beta(1)}; \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1). \end{aligned} \quad (4-23)$$

O fluxo de difusão sob primeira iteração $J_i^{\alpha(1)}$, pode ser então determinado em função dos campos básicos, (através do potencial químico) pela substituição de (4-8), em (4-23), fornecendo a seguinte expressão linearizada:

$$J_i^{\alpha(1)} = \sum_{\beta=1}^{\nu-1} L_{\alpha\beta} T \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(- \frac{\mu_\beta - \mu_\nu}{T} \right) + \left(\frac{F_i^\alpha - F_i^\nu}{T} \right) \right] + L_\alpha T \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right); \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1), \quad (4-24)$$

onde:

$$L_{\alpha\beta} = - \left(\frac{1}{\pi k T} \right)^{1/2} \left[A - B D^T / (k T) \right]_{\alpha\beta}^{-1} \quad (4-25)$$

$$L_\alpha = (k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} L_{\alpha\beta} (\pi k T)^{1/2} \left[4 \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\nu} \right) + \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\beta\gamma} \frac{\lambda_\gamma}{k (k T)^{1/2}} \right].$$

O fluxo de calor da mistura sob primeira iteração $q_i^{*(1)}$, pode ser obtido pela substituição de (4-24) em (4-12)₂, na seguinte forma,

$$q_i^{*(1)} = \lambda T^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} L_{\alpha}^* T \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(- \frac{\mu_{\alpha} - \mu_{\nu}}{T} \right) + \left(\frac{F_i^{\alpha} - F_i^{\nu}}{T} \right) \right], \quad (4-26)$$

onde:

$$\lambda = k \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \frac{\lambda_{\alpha}^T + \lambda_{\alpha}^R}{k(kT)^{1/2}} + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left[4 \left(\frac{1}{m_{\alpha}} - \frac{1}{m_{\nu}} \right) \delta_{\alpha\beta} - \frac{D_{\alpha\beta}^T + D_{\alpha\beta}^R}{(kT)} \right] \frac{L_{\beta}}{(kT)^{1/2}} \right\}, \quad (4-27)$$

$$L_{\alpha}^* = (kT)^{1/2} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left[4 \left(\frac{1}{m_{\gamma}} - \frac{1}{m_{\nu}} \right) \delta_{\gamma\beta} - \frac{D_{\gamma\beta}^T - D_{\gamma\beta}^R}{(kT)} \right] L_{\beta\alpha} (\pi kT)^{1/2}.$$

As equações (4-24) e (4-26) representam, respectivamente, as leis generalizadas de Fick e de Fourier para uma mistura de ν gases constituintes numa teoria de $\nu + 4$ campos básicos. Os seus coeficientes podem ser identificados por:

$$\begin{aligned} L_{\alpha\beta} &\Rightarrow \text{coeficiente de difusão.} \\ L_{\alpha} &\Rightarrow \text{coeficiente de difusão térmica.} \\ L_{\alpha}^* &\Rightarrow \text{coeficiente de termo difusão.} \\ \lambda &\Rightarrow \text{coeficiente de condutividade de calor.} \end{aligned} \quad (4-28)$$

O tensor pressão da mistura pode ser obtido na forma linearizada e sob primeira iteração, por (4-12)₁, onde J_i^{α} é substituído por (4-24), e v_i^{α} por (2-11) com (2-12) ou seja,

$$v_i^{\alpha} = \frac{1}{\rho_{\alpha}} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} (\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\nu}) J_i^{\beta} + v_i. \quad (4-29)$$

Não explicitaremos o tensor pressão da mistura $p_{ij}^{(1)}$, para esta teoria, devido à sua extensão.

O estudo teórico a que nos propusemos à desenvolver, completa-se aqui, com a obtenção de todos os termos de produção e dos coeficientes das leis generalizadas de Navier-Stokes, Fourier e Fick.

V - APLICAÇÕES

V.1- INTRODUÇÃO

Com base no desenvolvimento teórico precedente, passamos à algumas das aplicações dessa teoria. Inicialmente para o caso de uma mistura binária $\nu = 2$, procedemos a análise da propagação de ondas harmônicas planas de pequenas amplitudes e obtemos, em termos das concentrações relativas dos gases, a velocidade de fase da onda e o coeficiente de atenuação.

Analizando então as características inerentes aos gases para que se enquadrem na teoria, determinamos para uma mistura binária dos gases metano e tetrafluoreto de carbono, todos os coeficientes abordados pela teoria.

IV.2 - PROPAGAÇÃO DE ONDAS HARMÔNICAS PLANAS LONGITUDINAIS

Para o caso de uma mistura binária de gases quaisquer, procedemos a análise da propagação de ondas planas longitudinais com pequenas amplitudes numa direção unidimensional x (sem perda de generalidade), para a teoria de $4\nu + 1 = 9$ campos básicos.

Estamos interessados em determinar as características da propagação de onda em termos das concentrações relativas de cada gás constituinte. Para tanto os campos básicos (4-1), assim como

estão definidos devem ser reformulados . Os campos básicos mais apropriados para a propagação de onda seriam:

$\rho \Rightarrow$ densidade da mistura.

$c_\alpha \Rightarrow$ concentração do constituinte α , ($\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1$).

(5-1)

$v_i \Rightarrow$ velocidade da mistura.

$J_i^\alpha \Rightarrow$ fluxo de difusão do constituinte α , ($\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1$).

Os campos básicos (5-1) são expressos em função dos campos (4-1) através das relações (2-10), (2-11) e (2-12), além da seguinte definição de concentração,

$$c_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho} . \quad (5-2)$$

As equações de balanço para (5-1) são obtidas a partir das equações (3-2), resultando no seguinte sistema:

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0 .$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + v_i \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} = 0 ; (\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1).$$

$$\Rightarrow \rho \left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = \rho F_i .$$

(5-3)

$$\begin{aligned}
& \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{J_i^\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_i^\nu}{\rho_\nu} \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\alpha} \rho_\alpha T \right) - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k}{m_\nu} \rho_\nu T \right) + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{\langle i j \rangle}^\alpha}{\partial x_j} - \\
& - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_{\langle i j \rangle}^\nu}{\partial x_j} + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_D^\alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_\nu} \frac{\partial p_D^\nu}{\partial x_i} - (F_i^\alpha - F_i^\nu) = (\pi k T)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} A_{\alpha\beta} J_i^\beta + \\
& + (\pi/kT)^{1/2} \sum_{\beta=1}^{\nu} B_{\alpha\beta} q_i^\beta ; (\alpha = 1, 2, \dots, \nu-1) .
\end{aligned}$$

(5-3)

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i^* + \rho \epsilon v_i) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0 .$$

As ondas harmônicas planas longitudinais de pequenas amplitudes a serem estudadas, são definidas do seguinte modo :

Uma onda harmônica vetorial é expressa através de,

$$v = v' e^{k^i \bar{n} \cdot \bar{x}} \cos (wt - k^r \hat{n} \cdot x + \phi_{vk}) .$$

(5-4)

onde v'_k é a amplitude, $w > 0$ é a frequência, $k^r > 0$ é o número de onda, $-k^i$ é o coeficiente de atenuação e $(wt - k^r \hat{n} \cdot x + \phi_{vk})$ é a fase da onda de vetor unitário \hat{n} e defazagem inicial ϕ_{vk} . Ao definirmos uma amplitude complexa v_k^* , de modo que,

$$v_k^* = v'_k e^{i(\phi_{vk})}$$

(5-5)

e um número de onda complexo k^c , dado por,

$$k^c = k^r + ik^i ,$$

(5-6)

podemos escrever,

$$v_k = v_k^* e^{i(wt - k^c \bar{n} \cdot \bar{x})} ,$$

(5-7)

onde a parte real representa a onda harmônica.

A propagação de uma onda harmônica plana na direção x , provoca uma alteração nos campos básicos (5-1) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \rho &= \rho_0 + \bar{\rho} e^{i(\omega t - k^c x)} \\
 \Rightarrow c_\alpha &= c_{\alpha 0} + \bar{c} e^{i(\omega t - k^c x)} \\
 \Rightarrow v_x &= \bar{v}_x e^{i(\omega t - k^c x)} \\
 \Rightarrow J_x^\alpha &= \bar{J}_x^\alpha e^{i(\omega t - k^c x)} \\
 \Rightarrow T &= T_0 + \bar{T} e^{i(\omega t - k^c x)}
 \end{aligned}
 \tag{5-8}$$

Os campos acima são definidos de tal forma que no equilíbrio, ρ , c_α e T , são constantes e v_x e J_x^α são nulos.

Na mistura binária em questão, os nove campos básicos podem ser expressos por ρ , c_1 , v_x , J_x^1 e T , pois $c_2 = 1 - c_1$ e $J_x^2 = -J_x^1$, como pode ser observado a partir de (5-1) com (5-2) e (2-12).

Desprezando-se todos termos não lineares em $\partial \rho / \partial x_i$, $\partial c_1 / \partial x_i$, v_i , J_i^1 e $\partial T / \partial x_i$, além de suas derivadas e forças externas de campo, o sistema de equações resultante da substituição de (5-8) em (5-3), [através de (4-8) e (4-12)] que por simplicidade apresentamos na forma matricial é

$$\begin{bmatrix}
 i\omega & 0 & -1\rho_o k^c & 0 & 0 \\
 0 & i\omega & 0 & -1\frac{1}{\rho_o} k^c & 0 \\
 -i\frac{T_o}{\rho_o m_c} k^c & -i\frac{T_o}{m_o} k^c & i\omega + T_o^{1/2} D_v k^{\frac{2}{c}} & T_o^{1/2} \frac{D_{vc}}{\rho_o} k^{\frac{2}{c}} & -i\frac{k^c}{m_c} \\
 -i\frac{T_o}{m_{oc}} k^c & -i\frac{\rho_o T_o}{m_{cr}} k^c & \rho_o T_o^{1/2} D_{cv} k^{\frac{2}{c}} & i\omega - \rho_o T_o^{1/2} L_{dc} + T_o^{1/2} D_{vq} (k^c)^2 & -i\frac{\rho_o}{m_{Lc}} k^c \\
 0 & 0 & -i\frac{1}{3} T_o k^c & -i\frac{1}{3} \frac{T_o m_c}{\rho_o} D_o k^c & i\omega + \frac{\lambda_o T_o^{1/2}}{3\rho_o m_c^{-1}} k^{\frac{2}{c}}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 \bar{\rho} \\
 \bar{c} \\
 \bar{v}_x \\
 \bar{J}_x \\
 \bar{T}
 \end{bmatrix} = 0$$

(5-9)

onde:

$$\frac{1}{m_o} = k \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) .$$

$$\frac{1}{m_{oc}} = c_o (1 - c_o) \frac{1}{m_o} .$$

$$\frac{1}{m_c} = k \left(\frac{c_o}{m_1} + \frac{1 - c_o}{m_2} \right) .$$

$$\frac{1}{m_{cr}} = k \left(\frac{1 - c_o}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) .$$

$$\frac{1}{m_{Lc}} = k c_o (1 - c_o) \left[\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) + (B_{11} \lambda_1^T + B_{12} \lambda_2^T) / k \right] .$$

(5-10)

$$\begin{aligned}
 D_v = & \left(\frac{k}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\rho_o} \left[-\frac{4}{3} (\mu_{11} + \mu_{12} + \mu_{21} + \mu_{22}) / (kT/\pi)^{1/2} + \right. \\
 & \left. + (\eta_{11} + \eta_{12} + \eta_{21} + \eta_{22}) / (kT/\pi)^{1/2} \right] .
 \end{aligned}$$

$$D_{vc} = \left(\frac{k}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\rho_0} \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{\mu_{11} + \mu_{21}}{c_0} - \frac{\mu_{21} + \mu_{22}}{1-c_0} \right) / (kT/\pi)^{1/2} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\eta_{11} + \eta_{12}}{c_0} - \frac{\eta_{21} + \eta_{22}}{1-c_0} \right) / (kT/\pi)^{1/2} \right].$$

$$D_{cv} = \left(\frac{k}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\rho_0} \left\{ \frac{4}{3} \left[(1-c_0)(\mu_{11} + \mu_{12}) - c_0(\mu_{21} + \mu_{22}) \right] / (kT/\pi)^{1/2} + \right. \\ \left. + \left[(1-c_0)(\eta_{11} + \eta_{12}) - c_0(\eta_{21} + \eta_{22}) \right] / (kT/\pi)^{1/2} \right\}.$$

$$D_{vq} = \left(\frac{k}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\rho_0} \left\{ \frac{4}{3} \left[\left(\frac{1-c_0}{c_0} \right) \mu_{11} - \mu_{12} - \mu_{21} + \left(\frac{c_0}{1-c_0} \right) \mu_{22} \right] / (kT/\pi)^{1/2} + \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{1-c_0}{c_0} \right) \eta_{11} - \eta_{12} - \eta_{21} + \left(\frac{c_0}{1-c_0} \right) \eta_{22} \right] / (kT/\pi)^{1/2} \right\}. \quad (5-10)$$

$$L_D = (\pi k)^{1/2} c_0 (1-c_0) (A_{11} - B_{11} D_{11}^T - B_{12} D_{21}^T) / (\pi k T)^{1/2}.$$

$$\lambda_0 = k \left(\frac{k}{\pi}\right)^{1/2} (\lambda_1^T + \lambda_2^T + \lambda_1^R + \lambda_2^R) / k(kT/\pi)^{1/2}.$$

$$D_0 = k \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) - k(D_{11}^T + D_{21}^T + D_{11}^R + D_{21}^R) / (kT)^{1/2}.$$

O sistema de equações (5-9) admite uma solução não trivial somente se o determinante for nulo. Esta solução não trivial nos fornece uma relação entre w e k^c , chamada de relação de dispersão:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{3} \frac{T_o^{3/2}}{\rho_o} m_c \lambda_o \left\{ \left[(D_v D_{vq} - D_{vc} D_{cv}) w^4 + T_o \left(\frac{1}{m_o m_{oc}} - \frac{1}{m_c m_{cr}} \right) w^2 \right] + i T_o^{1/2} \cdot \right. \\
& \cdot \left. \left(\frac{D_{cv}}{m_o} + \frac{D_{vc}}{m_{oc}} - \frac{D_v}{m_{cr}} - \frac{D_{vq}}{m_c} \right) w^3 \right\} \left(\frac{k^c}{w} \right)^6 + \left[T_o^{3/2} \left[\frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o \left(\frac{1}{m_{cr}} + \frac{1}{m_c} - \right. \right. \right. \\
& - \left. \left. \rho_o L_D D_v \right) - D_{vc} \left(\frac{1}{m_{oc}} + \frac{1}{3m_{Lc}} \right) + \frac{D_v}{m_{cr}} - \frac{D_{cv}}{m_o} + \frac{4}{3} \frac{D_{vq}}{m_c} + \frac{1}{3} m_c D_o \left(\frac{D_v}{m_{Lc}} - \right. \right. \\
& - \left. \left. \frac{D_{cv}}{m_c} \right) \right] w^2 + i \left\{ T_o \left[\frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o (D_v + D_{vq}) + D_v D_{vq} - D_{vc} D_{cv} \right] w^3 + \frac{1}{3} T_o^2 \cdot \right. \\
& \cdot \left. \left[\frac{1}{m_o m_{Lc}} + \frac{3}{m_o m_{oc}} - \frac{4}{m_c m_{cr}} + D_o \left(\frac{1}{m_{oc}} - \frac{1}{m_{Lc}} \right) + L_D \lambda_o \right] w \right\} \left(\frac{k^c}{w} \right)^4 + \left\{ -T_o^{1/2} \cdot \right. \\
& \cdot \left. \left[D_v + D_{vq} + \frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o \right] w^2 - \frac{4}{3} T_o^{3/2} \rho_o \frac{L_D}{m_c} + i T_o \left[\frac{1}{m_{cr}} + \frac{4}{3m_c} + \frac{1}{3} m_c \cdot \right. \right. \\
& \cdot \left. \left. \left(\frac{D_o}{m_{Lc}} - L_D \lambda_o \right) - \rho_o L_D D_v \right] w \right\} \left(\frac{k^c}{w} \right)^2 + T_o^{1/2} \rho_o L_D + i (-1)w = 0. \quad (5-11)
\end{aligned}$$

Para baixas frequências, a solução pode ser expressa na forma,

$$\left(\frac{k^c}{w} \right) = A_o + A_1 w + A_2 w^2 + A_3 w^3 + \dots \quad (5-12)$$

Desprezando-se os termos em expoente de w superior ao terceiro grau, determinamos os coeficientes A_o , A_1 , A_2 , e A_3 de (5-12) através das relações (5-10), obtendo-se:

$$\begin{aligned}
A_o &= \left[\frac{4}{3} \frac{T_o}{m_c} \right]^{-1/2} = \left[\frac{4}{3} k T_o \left(\frac{c_o}{m_1} + \frac{1-c_o}{m_2} \right) \right]^{-1/2} \\
A_1 &= i \frac{A_o^3 T_o^{1/2}}{8 \rho_o} m_c \left[L_D \left(\frac{3}{m_o} + D_o \right) \left(\frac{1}{3m_{Lc}} + \frac{1}{m_{oc}} \right) - \frac{1}{3} \lambda_o - 4m_c \rho_o D_v \right]. \quad (5-13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_2 = & -\frac{1}{2} \left[-\frac{4}{3} T_o^{3/2} \rho_o \frac{L_D}{m_c} \right]^{-1} \left\{ A_o^5 \frac{1}{3} \frac{T_o^{5/2}}{\rho_o} m_c \lambda_o \left(\frac{1}{m_o m_{oc}} - \frac{1}{m_c m_{cr}} \right) + \right. \\
& + A_o^3 T_o^{3/2} \left[\frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o \left(\frac{1}{m_{cr}} + \frac{1}{m_c} - \rho_o L_D D_v \right) - D_{vc} \left(\frac{1}{m_{oc}} + \frac{1}{3m_{Lc}} \right) + \frac{D_v}{m_{cr}} - \right. \\
& - \frac{D_{cv}}{m_o} + \frac{4}{3} \frac{D_{vq}}{m_c} + \frac{1}{3} m_c D_o \left(\frac{D_v}{m_{Lc}} - \frac{D_{cv}}{m_c} \right) \left. \right] + A_o (-T_o^{1/2}) \left(D_v + D_{vq} + \right. \\
& + \frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o \left. \right) - \frac{A_1^2}{A_o} \frac{4}{3} T_o^{3/2} \rho_o \frac{L_D}{m_c} + i 2A_1 \left\{ 2A_o^2 \frac{1}{3} T_o^2 \left[\frac{1}{m_o m_{Lc}} + \frac{3}{m_o m_{oc}} - \right. \right. \\
& - \frac{4}{m_c m_{cr}} + D_o \left(\frac{1}{m_{oc}} - \frac{1}{m_{Lc}} \right) + L_D \lambda_o \left. \right] + T_o \left[\frac{1}{m_{cr}} + \frac{4}{3m_c} + \frac{1}{3} m_c \left(\frac{D_o}{m_{Lc}} - \right. \right. \\
& \left. \left. - L_D \lambda_o \right) - \rho_o L_D D_v \right] \left. \right\} \left. \right\}.
\end{aligned}$$

(5-13)

$$\begin{aligned}
A_3 = & -\frac{1}{2} \left[-\frac{4}{3} T_o^{3/2} \rho_o \frac{L_D}{m_c} \right]^{-1} \left\{ 6A_o^4 A_1 \frac{1}{3} \frac{T_o^{5/2}}{\rho_o} m_c \lambda_o \left(\frac{1}{m_o m_{oc}} - \frac{1}{m_c m_{cr}} \right) + \right. \\
& + 4A_o^2 A_1 T_o^{3/2} \left[\frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o \left(\frac{1}{m_{cr}} + \frac{1}{m_c} - \rho_o L_D D_v \right) - D_{vc} \left(\frac{1}{m_{oc}} + \frac{1}{3m_{Lc}} \right) + \right. \\
& + \frac{D_v}{m_{cr}} - \frac{D_{cv}}{m_o} + \frac{4}{3} \frac{D_{vq}}{m_c} + \frac{1}{3} m_c D_o \left(\frac{D_v}{m_{Lc}} - \frac{D_{cv}}{m_c} \right) \left. \right] - 2A_1 T_o^{1/2} \left(D_v + D_{vq} + \right. \\
& + \frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o \left. \right) - 2 \frac{A_1 A_2}{A_o} \left[-\frac{4}{3} T_o^{3/2} \rho_o \frac{L_D}{m_c} \right]^{-1} + i \left\{ A_o^5 \frac{1}{3} \frac{T_o^{5/2}}{\rho_o} m_c \lambda_o \cdot \right. \\
& \cdot \left(\frac{D_{cv}}{m_o} + \frac{D_{vc}}{m_{oc}} - \frac{D_v}{m_{cr}} - \frac{D_{vq}}{m_c} \right) + 2A_o (3A_1^2 + 2A_o A_2) \frac{1}{3} T_o^2 \left[\frac{1}{m_o m_{oc}} + \frac{3}{m_o m_{oc}} - \right. \\
& - \frac{4}{m_c m_{cr}} + D_o \left(\frac{1}{m_{oc}} - \frac{1}{m_{Lc}} \right) + L_D \lambda_o \left. \right] + A_o^3 T_o \left[\frac{1}{3\rho_o} m_c \lambda_o (D_v + D_{vq}) + \right. \\
& + D_v D_{vq} - D_{vc} D_{cv} \left. \right] + \left(\frac{A_1^2}{A_o} + 2A_o A_2 \right) T_o \left[\frac{1}{m_{cr}} + \frac{4}{3m_c} + \frac{1}{3} m_c \left(\frac{D_o}{m_{Lc}} - \right. \right. \\
& \left. \left. - L_D \lambda_o \right) - \rho_o L_D D_v \right] \left. \right\} \left. \right\}.
\end{aligned}$$

A velocidade de fase da onda $v = w/k^r$ e o coeficiente de atenuação $\alpha = -k^i$, para baixas frequências ficam expressos respectivamente por:

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{k^r}{w} \right) = A_0 + A_2 w^2 + \dots$$

e

(5-14)

$$\alpha = -\frac{A_1}{1} w^2 - \frac{A_3}{1} w^4 - \dots$$

Para $w = 0$, a velocidade adiabática do som na mistura resulta a partir de (5-11),

$$v_0 = \frac{1}{A_0} = \left[\frac{4}{3} kT_0 \left(\frac{c_0}{m_1} + \frac{1-c_0}{m_2} \right) \right]^{-1/2} \quad (5-15)$$

fornecendo a seguinte relação v_0/v ,

$$\frac{v_0}{v} = 1 + \frac{A_2}{A_0} w^2. \quad (5-16)$$

As equações (5-14)₂ e (5-16) representam respectivamente a atenuação e a dispersão de uma onda harmônica em uma mistura binária de gases poliatômicos.

V.3 - DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

Devido à extensão dos termos para os coeficientes de transporte, mesmo que para uma mistura binária, passamos à estudar o comportamento dos referidos coeficientes através da atribuição de valores numéricos aos mesmos. Uma análise gráfica em termos das

concentrações relativas de cada gás pode então ser efetuada.

Os gases abrangidos por esta teoria devem possuir moléculas de simetria esférica, contendo seis graus de liberdade e conseqüente energia interna $\bar{\epsilon}_i = 3kT$, implicando numa razão de calores específicos do gás, $\gamma = c_p/c_v$ em torno de $\gamma = 1,33$.

Dentre os gases que se enquadram aproximadamente ao valor desejado e que sejam não polares, destacam-se o metano CH_4 e o tetrafluoreto de carbono CF_4 , a partir dos quais estudaremos o comportamento da mistura. Os dados característicos de cada gás necessários para os cálculos dos coeficientes de transporte estão dispostos na tabela 5.1, sendo os seus dados provenientes de [14], [15] e [16].

Gases	$\gamma = c_p/c_v$ 200K	$I \text{ (kg.m}^2\text{)}$ $\cdot 10^{-47}$	$m \text{ (kg)}$ $\cdot 10^{-26}$	$\mu \text{ (Pa.s)}$ $\cdot 10^{-6}$	$a \text{ (m)}$ $\cdot 10^{-10}$	K
CH_4	1,329	5,47	2,66	7,70	4,421	0,042
CF_4	1,213	101,30	14,62	12,09	5,397	0,095

tabela 5.1

Os diâmetros moleculares a_α , foram obtidos à temperatura de 200K, a partir da viscosidade do respectivo gás poliatômico puro, $\mu_{\alpha\alpha}$ de (4-9)₁, recaindo na expressão obtida por [02] resultando em,

$$\mu_\alpha = \mu_{\alpha\alpha} = \left(\frac{kT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{15}{8} a_\alpha^2 m_\alpha^{1/2} \frac{(1+K_{\alpha\alpha})^2}{(13K_{\alpha\alpha}+6)} \quad (5-17)$$

A temperatura adotada de 200K deve-se ao fato dos calores específicos estarem próximos ao valor estabelecido pela teoria.

Com os valores numéricos da tabela 5.1, todos os coeficientes de transporte para a mistura binária em questão podem

ser determinados graficamente. Usando como variável a concentração do constituinte α , c_α definida em (5-2), plotamos os diversos coeficientes, adimensionalizando-os quando possível, pelo valor de concentração unitária do constituinte 1. Fazendo $c_1 = c$ e $c_2 = 1 - c$, com c variando de 0 à 1, os gráficos dos coeficientes de viscosidades cizalhante e volumétrica e condutividades térmicas parciais são adimensionalizados. Os demais coeficientes de difusão, auto difusão, termo difusão, difusão térmica e condutividade térmica, estão com suas dimensões especificadas nos gráficos.

A representação dos coeficientes de transporte estão feitas nos gráficos 5.1 à 5.4, onde o gás constituinte 1 é o metano CH_4 e gás 2 o tetrafluoreto de carbono CF_4 :

Gráfico 5.1 - elementos da matriz do coeficiente de viscosidade cizalhante. A relação $\mu_{\alpha\beta}/\mu_\alpha$ com $(\alpha, \beta = 1, 2)$, é obtida em função das diferentes concentrações c relativas de cada gás constituinte.

Gráfico 5.2 - elementos da matriz do coeficiente de viscosidade volumétrica. A relação $\eta_{\alpha\beta}/\eta_\alpha$ com $(\alpha, \beta = 1, 2)$, é obtida em função das diferentes concentrações c relativas de cada gás constituinte.

Gráfico 5.3 - coeficientes de condutividade térmica e de difusão térmica para a teoria de $4\nu + 1 = 9$ campos. As curvas para $\lambda_o = \sum_{\alpha=1}^2 (\lambda_\alpha^T + \lambda_\alpha^R)$ em unidades de $[(k^3 T / \pi)^{1/2} \cdot 10^{36} / (\text{kg}^{1/2} \cdot \text{m}^2)]$, assim como as curvas para $D_{o1} = \sum_{\alpha=1}^2 [4(1/m_1 - 1/m_2) \delta_{\alpha 1} - D_{\alpha 1}^T - D_{\alpha 1}^R]$ em unidades

de $[(kD \cdot 10^{26}/\text{kg})]$, provenientes de $(4-10)_2$ são obtidas em função das diferentes concentrações c relativas de cada gás constituinte, representando a condutividade térmica e a difusão térmica respectivamente.

Gráfico 5.4 - coeficientes de difusão, difusão térmica, termo-difusão e condutividade térmica para a teoria de $\nu + 4 = 6$ campos. As curvas L_{11} em unidades de $[(\pi kD)^{-1/2} \cdot 10^{-10} \text{kg}^{3/2}/\text{m}^2]$, $(L_1 \text{ e } L_1^*)$ em unidades de $[(kD)^{1/2} \cdot 10^7 \text{kg}^{1/2}/\text{m}^2]$ e λ em unidades de $[(k^3 T/\pi)^{1/2} \cdot 10^{36}/(\text{kg}^{1/2} \cdot \text{m}^2)]$, são obtidas em função das diferentes concentrações c relativas de cada gás constituinte e representando respectivamente os coeficientes de difusão, difusão térmica termo-difusão e condutividade térmica.

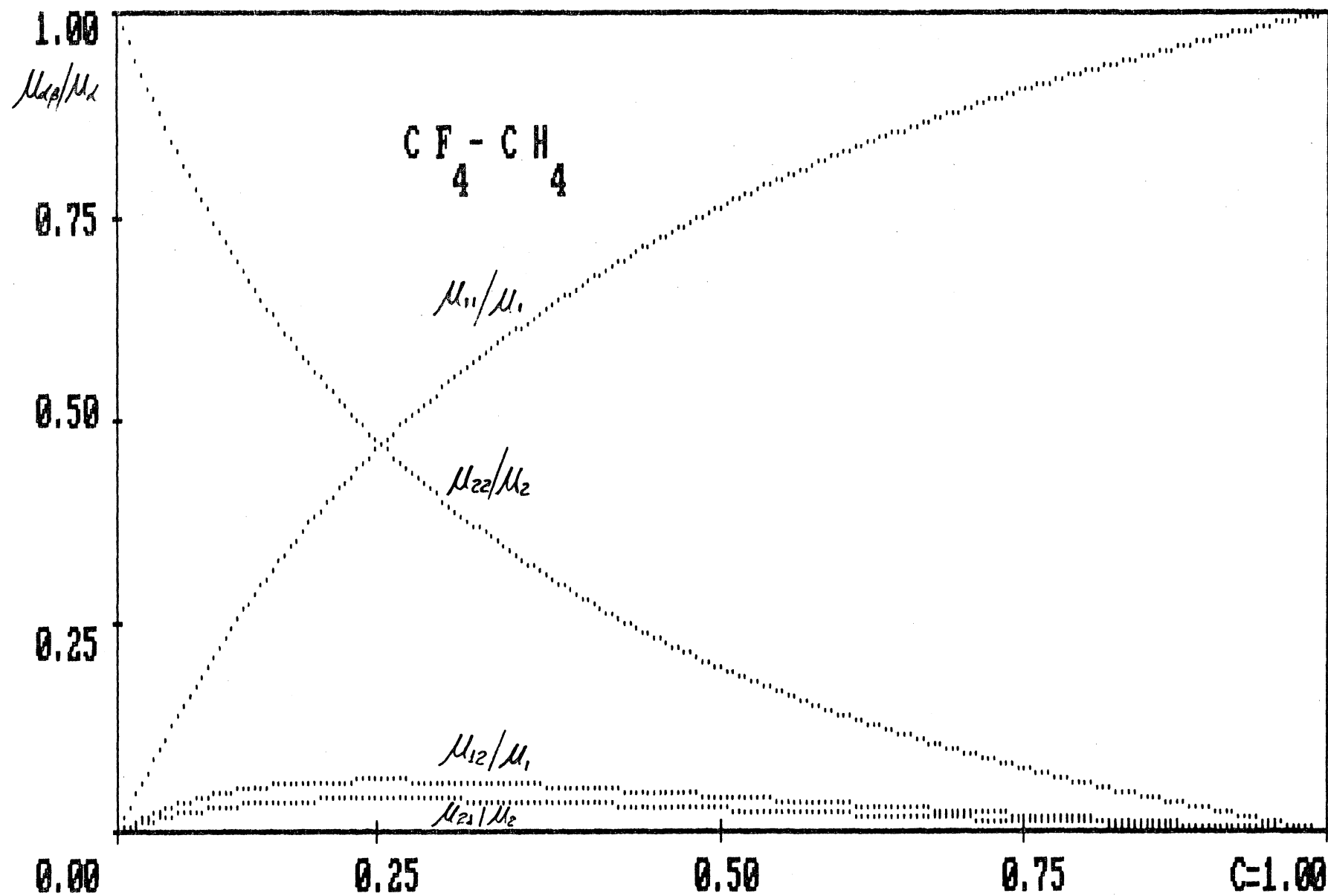
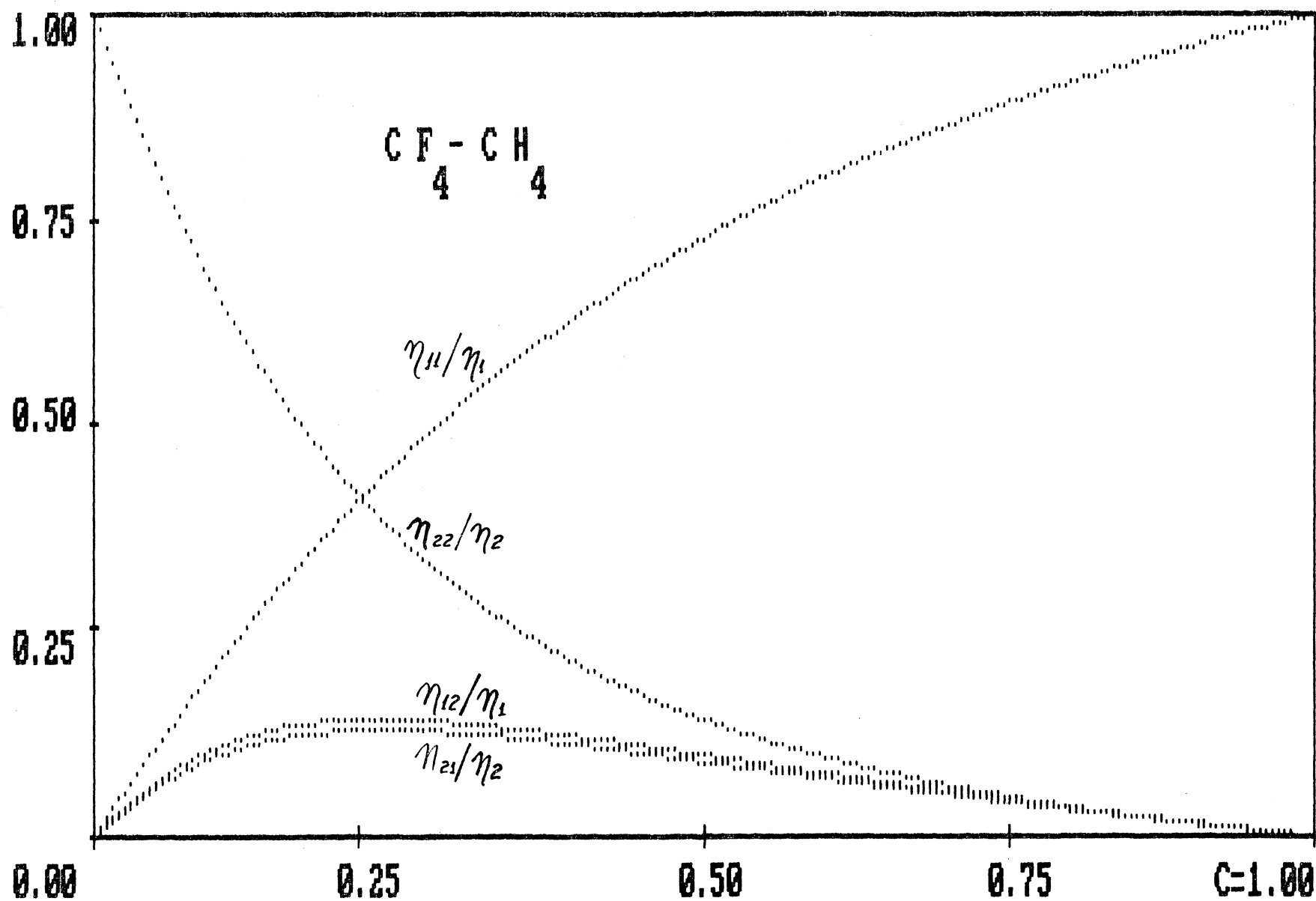


GRÁFICO 5.1

GRAFICO 5.2



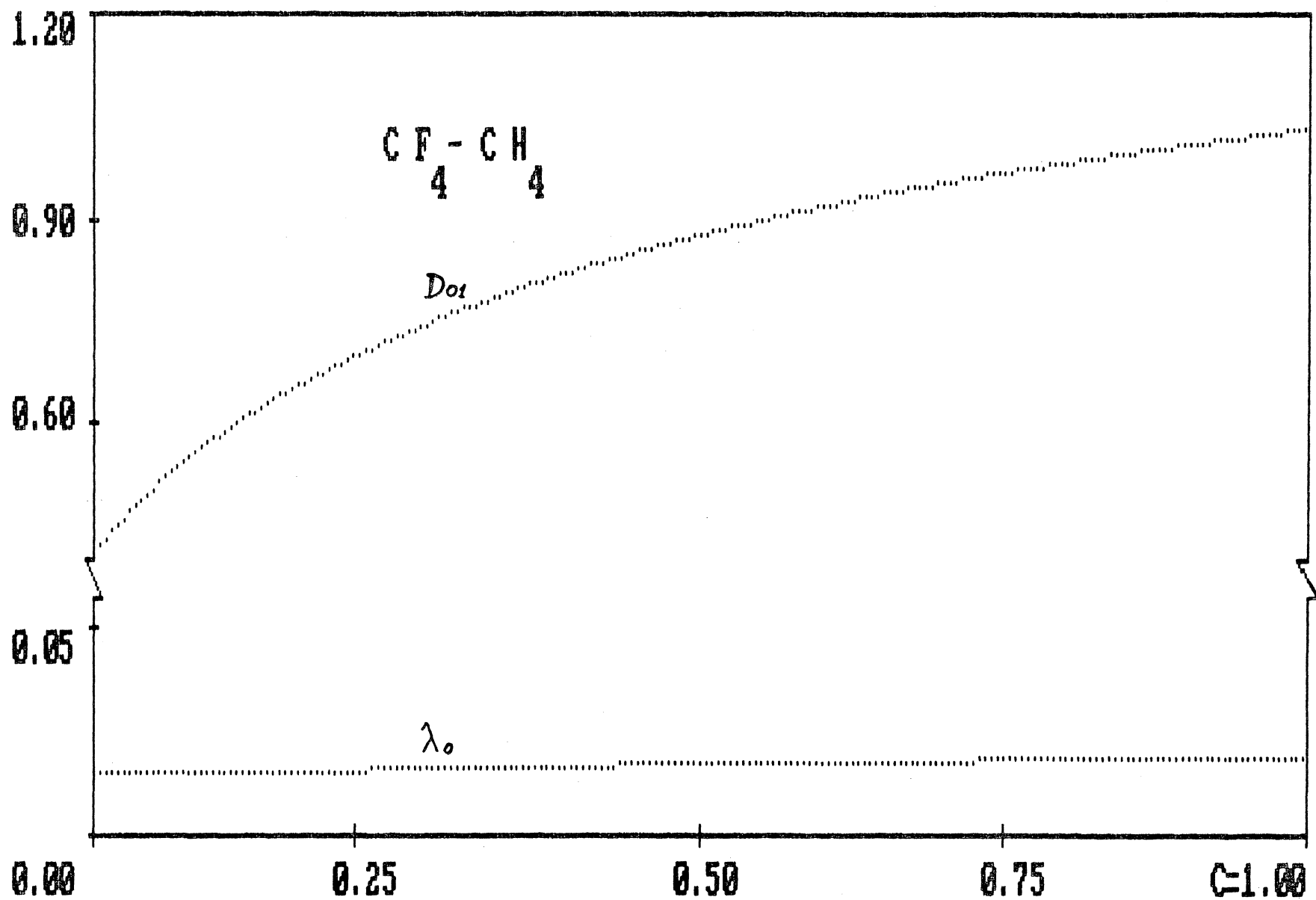
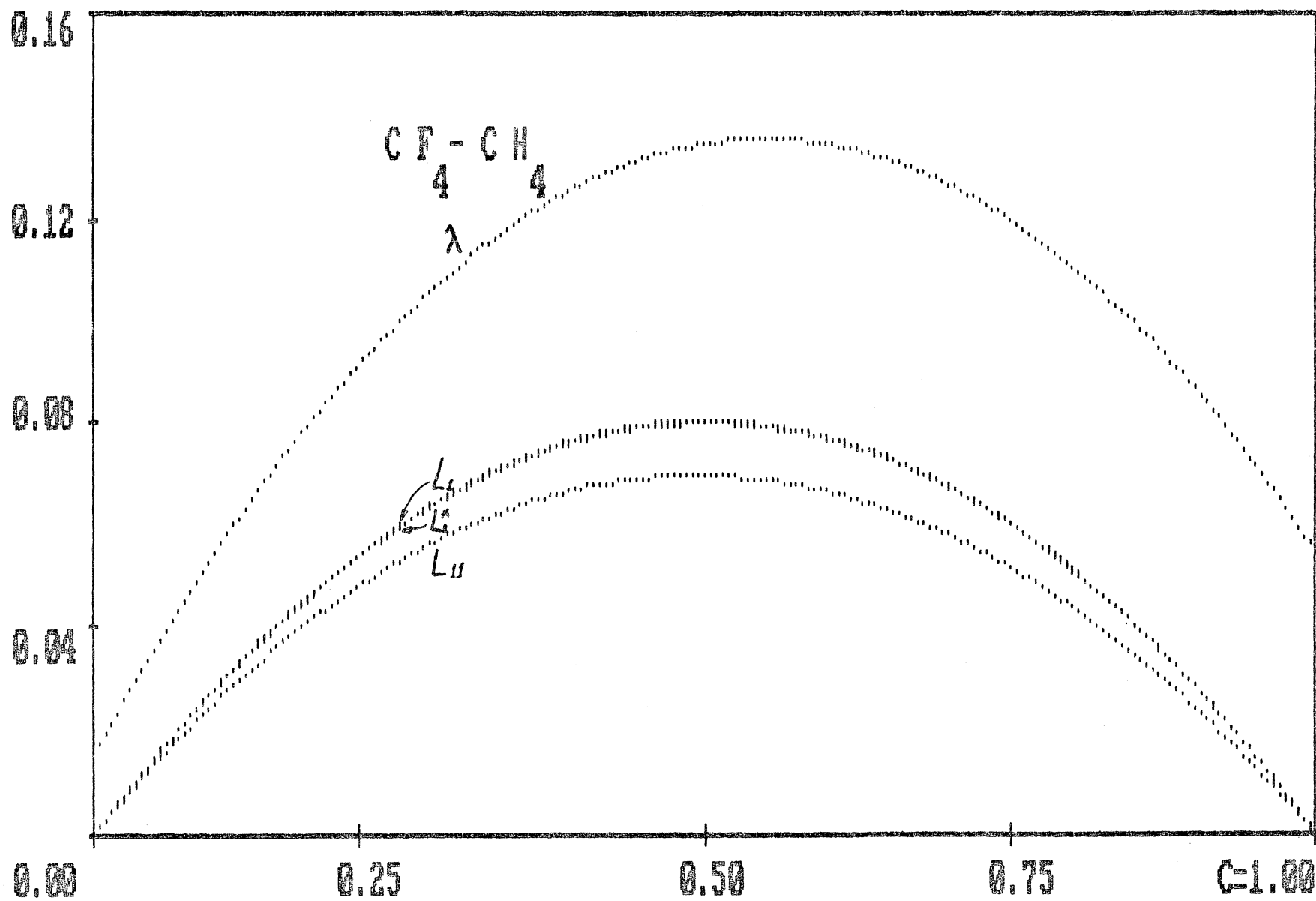


GRAFICO 5.3

GRAFICO 5.4



VI - CONCLUSÃO

Os coeficientes de transporte para uma mistura de ν gases poliatômicos rarefeitos com moléculas rígidas elásticas e rugosas, estão determinados em (4-9), (4-10), (4-11) ou (4-12) e em (4-24) à (4-27) através dos termos de produção calculados em (3-29) e (3-22).

A propagação de ondas harmônicas planas com pequenas amplitudes em uma mistura binária na teoria de $4\nu+1=9$ campos, evidencia o fato da velocidade de fase da onda v , ser igual à velocidade adiabática do som na mistura $(-\frac{4}{3} \sum_{\alpha=1}^2 p_E^{\alpha} / \rho_{\alpha})^{1/2}$. A atenuação e a dispersão são obtidos através das equações (5-14) e (5-16).

Uma análise dos coeficientes de transporte para este modelo foi obtida através de gráficos representativos de cada um dos coeficientes, considerando-se uma mistura de dois dos gases que enquadram-se na teoria, metano e tetrafluoreto de carbono, dados em termos das concentrações relativas dos mesmos. Para os coeficientes de difusão térmica e termo-difusão, os gráficos mostram uma coincidência entre seus coeficientes, o que sugere a existência de uma relação de Onsager. Deve-se ressaltar a escassez de dados experimentais para essas misturas, razão pela qual não foram explicitados os mesmos.

APÊNDICE

A.1- FÓRMULAS EMPREGADAS NO CÁLCULO DOS MOMENTOS DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO E PRODUÇÕES

Seja c um vetor do espaço tridimensional. Então as seguintes fórmulas são válidas:

$$\int c_i c_j f(c^2) dc = \frac{1}{3} \delta_{ij} \int c^2 f(c^2) dc . \quad (\text{A.1-1})$$

$$\int c_i c_j c_k c_l f(c^2) dc = \frac{1}{15} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \int c^4 f(c^2) dc .$$

As integrais definidas úteis encontradas em tabelas, são:

$$\int_0^\infty c^{2n} e^{-\alpha c^2} dc = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{(2n+1)/2} . \quad (\text{A.1-2})$$

$$\int_0^\infty c^{2n+1} e^{-\alpha c^2} dc = \frac{n!}{2} \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{n+1} ; \text{ com } (n = 0, 1, 2, \dots) .$$

O valor das seguintes integrais são dadas por:

$$\int (g \cdot k)^n dk = \frac{2\pi}{(n+1)} g^n .$$

$$\int k_i (g \cdot k)^n dk = \frac{2\pi}{(n+2)} g^{n-1} g_i .$$

(A.1-3)

$$\int k_i k_j (g \cdot k)^n dk = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)} g^{n-2} (g^2 \delta_{ij} + n g_i g_j) .$$

$$\int k_i k_j k_k (g \cdot k)^n dk = \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)} g^{n-3} [g^2(g_i \delta_{jk} + g_j \delta_{ik} + g_k \delta_{ij}) + (n-1) g_i g_j g_k] .$$

(A.1-3)

$$\int k_i k_j k_r k_s (g \cdot k)^n dk = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)(n+5)} g^{n-4} [g^4(\delta_{ij} \delta_{rs} + \delta_{is} \delta_{jr} + \delta_{sj} \delta_{ir}) + ng^2(g_i g_j \delta_{rs} + g_i g_r \delta_{js} + g_i g_s \delta_{jr} + g_r g_j \delta_{is} + g_s g_j \delta_{ir} + g_r g_s \delta_{ij}) + n(n-2) g_i g_j g_r g_s] ; \text{ com } (n = 0, 1, 2, \dots) .$$

A.2 - CÁLCULO DO TERMO DE PRODUÇÃO P_i^α

Usando a equação (3-28) escrevemos por primeiro o produto $f_\alpha f_\beta$.

$$\begin{aligned} f_\alpha f_\beta &= \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{m_\alpha m_\beta} \frac{(m_\alpha m_\beta I_\alpha I_\beta)^{3/2}}{(2\pi kT)^6} e^{-\frac{1}{2kT}[(m_\alpha + m_\beta)g_{\beta\alpha}^2 + m_\alpha g_{\beta\alpha}^2 + (I_\alpha + I_\beta)z_{\beta\alpha}^2 + I_\alpha z_{\beta\alpha}^2]} \\ &\cdot \left\{ 1 + \frac{1}{kT} \left[\left(\frac{m_\alpha}{\rho_\alpha} J^\alpha + \frac{m_\beta}{\rho_\beta} J^\beta \right) \cdot G^{\beta\alpha} + \frac{m_{\alpha\beta}}{\rho_\alpha} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} J^\beta - J^\alpha \right) \cdot g^{\beta\alpha} \right] + \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{P_D^\alpha}{2\rho_\alpha} \frac{1}{m_\alpha} \right. \\ &\cdot \left(m_\alpha G_{\beta\alpha}^2 - 2m_{\alpha\beta} G^{\beta\alpha} \cdot g^{\beta\alpha} + \frac{m_{\alpha\beta}^2}{m_\alpha} g_{\beta\alpha}^2 - I_\alpha Z_{\beta\alpha}^2 + 2I_{\alpha\beta} Z^{\beta\alpha} \cdot z^{\beta\alpha} - \frac{I_{\alpha\beta}^2}{I_\alpha} z_{\beta\alpha}^2 \right) + \\ &+ \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{P_D^\beta}{2\rho_\beta} \frac{1}{m_\beta} \left(m_\beta G_{\beta\alpha}^2 + 2m_{\alpha\beta} G^{\beta\alpha} \cdot g^{\beta\alpha} + \frac{m_{\alpha\beta}^2}{m_\beta} g_{\beta\alpha}^2 - I_\beta Z_{\beta\alpha}^2 - 2I_{\alpha\beta} Z^{\beta\alpha} \cdot z^{\beta\alpha} - \right. \\ &- \left. \frac{I_{\alpha\beta}^2}{I_\beta} z_{\beta\alpha}^2 \right) + \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{P_{<ij>}^\alpha}{2\rho_\alpha} \left[G_i^{\beta\alpha} G_j^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} (G_i^{\beta\alpha} g_j^{\beta\alpha} + G_j^{\beta\alpha} g_i^{\beta\alpha}) + \right. \\ &+ \left. \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} \right)^2 g_i^{\beta\alpha} g_j^{\beta\alpha} \right] + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{P_{<ij>}^\beta}{2\rho_\beta} \left[G_i^{\beta\alpha} G_j^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} (G_i^{\beta\alpha} g_j^{\beta\alpha} + G_j^{\beta\alpha} g_i^{\beta\alpha}) + \right. \\ &+ \left. \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} \right)^2 g_i^{\beta\alpha} g_j^{\beta\alpha} \right] + \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{q_i^\alpha}{\rho_\alpha} \left[G_i^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} g_i^{\beta\alpha} \right] \left[\frac{m_\alpha}{5kT} \left(G_{\beta\alpha}^2 - 2 \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} G^{\beta\alpha} \cdot g^{\beta\alpha} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} \right)^2 g_{\beta\alpha}^2 \right) - 1 \right] - \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{q_i^\beta}{\rho_\beta} \left[G_i^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} g_i^{\beta\alpha} \right] \left[\frac{m_\beta}{5kT} \left(G_{\beta\alpha}^2 + 2 \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} G^{\beta\alpha} \cdot g^{\beta\alpha} + \right. \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} \right)^2 g_{\beta\alpha}^2 - 1 \right] + \left(\frac{m_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{h_i^\alpha}{\rho_\alpha} \left(G_i^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} g_i^{\beta\alpha} \right) \left[\frac{I_\alpha}{3kT} \left(Z_{\beta\alpha}^2 - 2 \frac{I_{\alpha\beta}}{I_\alpha} Z_{\beta\alpha} \cdot Z_{\beta\alpha} + \right. \right. \\
& + \left. \left. \left(\frac{I_{\alpha\beta}}{I_\alpha} \right)^2 Z_{\beta\alpha}^2 \right) - 1 \right] + \left(\frac{m_\beta}{kT} \right)^2 \frac{h_i^\beta}{\rho_\beta} \left(G_i^{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} g_i^{\beta\alpha} \right) \left[\frac{I_\beta}{3kT} \left(Z_{\beta\alpha}^2 + 2 \frac{I_{\alpha\beta}}{I_\beta} Z_{\beta\alpha} \cdot Z_{\beta\alpha} + \right. \right. \\
& + \left. \left. \left(\frac{I_{\alpha\beta}}{I_\beta} \right)^2 Z_{\beta\alpha}^2 \right) - 1 \right] \left. \right\} . \quad (A.2-1)
\end{aligned}$$

No produto $f_\alpha f_\beta$ acima, foram introduzidas as seguintes definições utilizando-se (3-30),

$$g^{\beta\alpha} = c^\beta - c^\alpha = \xi^\beta - \xi^\alpha \quad \Rightarrow \text{velocidade linear relativa,}$$

$$G^{\beta\alpha} = \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\beta} \xi^\alpha + \frac{m_{\alpha\beta}}{m_\alpha} \xi^\beta \quad \Rightarrow \text{velocidade linear do centro de massa,}$$

$$z^{\beta\alpha} = w^\beta - w^\alpha \quad \Rightarrow \text{velocidade angular relativa,}$$

$$Z^{\beta\alpha} = \frac{I_{\alpha\beta}}{I_\beta} w^\beta - \frac{I_{\alpha\beta}}{I_\alpha} w^\alpha \quad \Rightarrow \text{velocidade angular do centro de massa,}$$

onde todos termos não lineares foram desprezados.

A substituição da equação (2-54)₁ no termo de produção (3-4) e conseqüente integração em relação aos ângulos $\Theta_{\beta\alpha}$ e ϵ ou seja $dk^{\beta\alpha}$, conduz a:

$$\begin{aligned}
P_i^\alpha = & \sum_{\beta=1}^V \int m_\alpha f_\alpha f_\beta a_{\alpha\beta}^2 2\pi \frac{m_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}}{m_\alpha (1+K_{\alpha\beta})} \frac{2}{3} \left[\frac{3}{2} g^{\beta\alpha} g_i^{\beta\alpha} - a_{\alpha\beta} \epsilon_{ijk} g_j^{\beta\alpha} z_k^{\beta\alpha} - \right. \\
& - a_{\alpha\beta} \epsilon_{ijk} g_j^{\beta\alpha} Z_k^{\beta\alpha} + \frac{3}{4K_{\alpha\beta}} g^{\beta\alpha} g_i^{\beta\alpha} - \left(\frac{a_\beta}{2} \frac{I_{\alpha\beta}}{I_\alpha} - \frac{a_\alpha}{2} \frac{I_{\alpha\beta}}{I_\beta} \right) \epsilon_{ijk} g_j^{\beta\alpha} Z_k^{\beta\alpha} \left. \right] . \\
& . dG^{\beta\alpha} dg^{\beta\alpha} dZ^{\beta\alpha} dz^{\beta\alpha} . \quad (A.2-2)
\end{aligned}$$

Com o auxílio de (A.2-1), (A.1-1) e (A.1-2) integra-se agora (A.2-2) e obtém-se a equação (3-32)₁.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] CHAPMAN, S. & T. G. COWLING, "The Mathematical Theory of Non Uniform Gases"; Cambrige University Press, Cambrige (1952).
- [02] PIDDUCK, F. R., "The Kinetic Theory of a Special Type of Rigid Molecule"; Proc. Roy. Soc., A101, 101-112, (1922).
- [03] GRAD, H. "On the Kinetic Theory of Rarefied Gases"; Commun. Pure Appl. Math., 2, 331-407, (1949).
- [04] KREMER, G. M. & C. CERCIGNANI, "Wave Propagation in Rarefied Gas of Rough Spheres"; Proceedings of the 15th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Grado, Italia, (1986), vol.1, 110-121, B. G. Teubner, Stuttgart (1986).
- [05] KREMER, G. M. "Kinetic Theory of Rarefied Gas of Rough Spheres"; Revista Brasileira de Física, 17, 369-386, (1987).
- [06] IKENBERRY, E. & C. A. TRUESDELL, "On the Pressures and the Flux of Energy in a Gas According to Maxwell's Kinetic Theory I"; J. Rational Mech. Anal., 5, 1-54, (1956).
- [07] FERZIGER, J. K. & H. G. KAPER, "Mathematical Theory of Transport Process in Gases"; North Holland, Amesterdam, (1972).
- [08] CERCIGNANI, C., "Theory and Application of the Boltzmann Equation"; Scottish Academic Press, Edinburgh, (1975).
- [09] KOGAN, M. N. "Rarefied Gas Dynamics"; Plenum Press, New York, (1969).
- [10] MULLER, I., "Thermodynamics"; Pitman, London, (1985).

- [11] DE GROOT, S. R., "Thermodynamik irreversibles Prozesse"; B I. Hochschultaschenbücher, Mannheim, (1960).
- [12] KREMER, G. M. "Extended Thermodynamics of Mixtures of Ideal Gases"; Int. J. Engng. Sci., 25, 95-115, (1987)
- [13] CONDIFF, D. W., W. K. LU & J. S. DAHLER, "Transport Properties of Polyatomic Fluids, a Dilute Gas of Perfect Rough Spheres"; J. Chem. Phys., 42, 3445-3475, (1965).
- [14] BOUSHEHRI, A., B. J., J. K. & E. A. MASON, "Equilibrium and Transport Properties of Eleven Polyatomic Gases at Low Density"; J. Phys. Chem. Ref., Data, 16, 445-466, (1987).
- [15] HIRSCHFELDER, J. O., G. F. CURTIS & R. B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids"; John Wiley & Sons, Inc, New York (1967).
- [16] LAX, E. "Taschenbuch für Chemiker und Physiker"; Springer-Verlag, vol.1, Berlin, (1967).
- [17] CERCIGNANI, C. & M. LAMPIS, "On the H Theorem for Polyatomic Gases"; J. Stat. Phys., 26, 795-801, (1981).
- [18] KOGAN, M. N. "On the Principle of Maximum Entropy" ; Proceedings of the Fifth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, vol.1, 359-368, Academic Press (1967).